МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

Никольская Алена Андреевна

Формирование фазы 9R-Si в системе SiO₂/Si, подвергнутой ионному облучению, и светоизлучающие свойства этой системы

Специальность 1.3.11. – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор, в.н.с. НИФТИ ННГУ Тетельбаум Давид Исаакович

Нижний Новгород - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. Обзор литературы	11
1.1 Борьба за эффективную люминесценцию кремния	11
1.1.1 Фундаментальные ограничения люминесцентных свойств кремния	11
1.1.2 Легирование эрбием	12
1.1.3 Пористый кремний	13
1.1.4 Квантово-размерные структуры	14
1.1.5 Сверхрешетки Si/Ge	16
1.1.6 Инженерия дефектов	17
1.2 Светоизлучающие дефекты, возникающие в кремнии при ионном облучении	19
1.2.1 <i>W</i> -центры	19
1.2.2 Особенности возникновения <i>W</i> -центров при облучении ионами инертных газов .	23
1.2.3 <i>Х</i> -центры	24
1.2.4 <i>G</i> -центры	26
1.2.5 Центры, связанные с присутствием кислорода и углерода	27
1.2.6 <i>S</i> - и <i>I</i> - центры	29
1.2.7 {113}-центры	32
1.2.8 <i>D</i> -центры	34
1.3 Синтез и свойства гексагональных политипов кремния	36
1.3.1 Политипия кремния	36
1.3.2 Методы синтеза гексагональных политипов кремния	41
1.3.3 Формирование гексагональных фаз при ионном облучении	47
Выводы по главе 1	54
ГЛАВА 2. Методы исследования	56
2.1. Подготовка экспериментальных образцов	56
2.2. Ионное облучение	58
2.3. Плазмохимическое травление	62
2.4. Методы исследования облученных структур	63
2.4.1. Просвечивающая электронная микроскопия	63
2.4.2. Спектроскопия фотолюминесценции	64
2.4.3. Рентгеновская дифракция	65
2.4.4. Вторичная ионная масс-спектрометрия	66

2.4.5. Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния	67
2.5. Теоретические расчеты	67
Выводы по главе 2	68
ГЛАВА 3. Формирование гексагональной фазы 9R-Si при облучении системы SiO ₂ /Si	69
3.1 Облучение Si ионами Ga ⁺ и N ⁺	69
3.2 Облучение системы SiO ₂ /Si ионами Ga ⁺ и N ⁺	78
3.3 Облучение системы SiO ₂ /Si ионами Kr ⁺	83
3.3.1 Влияние толщины плёнки SiO ₂ и дозы ионов Kr ⁺	83
3.3.2 Влияние ориентации подложки	93
3.4 Облучение Si ионами Kr ⁺ и O ⁺	96
3.5 Особенности структуры 9R-Si, определяющие ее преимущественное формирование гексагонализации кремния	при 97
3.6 Расчет зонной структуры фазы 9R-Si	99
Выводы по главе 3	100
ГЛАВА 4. Закономерности фотолюминесценции системы SiO ₂ /Si, подвергнутой ионному облучению	102
4.1 Влияние толщины пленки SiO2 и дозы ионов Kr ⁺ на фотолюминесценцию	103
4.2 Определение глубины залегания светоизлучающих центров	106
4.3 Зависимость фотолюминесценции от параметров постимплантационного отжига	109
4.4 Зависимость интенсивности фотолюминесценции при 1240 нм от условий измерения	я 115
4.5 Влияние типа проводимости и степени легирования подложки Si на фотолюминесце	нцию 118
4.6 Влияние способа нанесения и природы диэлектрической пленки на кремнии на фотолюминесценцию	120
- 4.7 Влияние кислорода на фотолюминесценцию	122
4.8 Влияние сорта ионов инертного газа на фотолюминесценцию	124
4.9 Влияние химической природы ионов на фотолюминесценцию	126
4.10 О механизме термостойкости фотолюминесценции при $\lambda \approx 1240$ нм	130
Выводы по главе 4	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
Список сокращений и условных обозначений	137
Благодарности	138
Список публикаций по теме диссертации	139
Список цитируемой литературы	148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

С начала становления микроэлектроники и по настоящее время основным материалом в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем является кремний. Ни один другой полупроводниковый материал не может сравниться с кремнием по таким показателям, как запасы сырья, экологичность технологии, степень очистки от примесей, возможность выращивания монокристаллических слитков большого диаметра, пассивирующие свойства поверхностного оксидного слоя и др.

В мире цифровых (информационных) технологий ключевую роль играет скорость обработки и передачи больших объемов информации. Практически все сферы нашей жизни так или иначе связаны с обменом данными, и чем быстрее будет решаться та или иная компьютерная задача, тем больший прогресс может быть достигнут. Однако, традиционные подходы кремниевой электронной техники, базирующиеся на непрерывном уменьшении размеров элементов интегральных схем («закон Мура»), уже практически исчерпали свой потенциал, поскольку при прямом следовании этому закону возникают фундаментальные проблемы, связанные с ограничением скорости передачи информации в схеме от элемента к элементу: с уменьшением размеров элементов интегральных схем возникают такие проблемы, как джоулев разогрев, электромагнитные помехи, квантовое туннелирование носителей заряда и др. Поэтому исследователи предложили подходы «за пределами закона Мура», основанные на использовании фотонов для передачи сигналов вместо электронов. Для этого необходимо создание оптоэлектронных интегральных схем, в которых приемники и излучатели света помещаются на одном кристалле (чипе). Но кремний является неэффективным излучателем света в силу непрямой зонной структуры. Поэтому для создания эффективных устройств кремниевой фотоники и оптоэлектроники необходим поиск способов повышения излучательных свойств этого полупроводника.

Одним из наиболее перспективных подходов к решению данной задачи является использование ионной имплантации – метода, превосходно совместимого с традиционной технологией создания полупроводниковых приборов и интегральных схем. Установлено, что при ионной имплантации образуются точечные дефекты (комплексы), которые обладают люминесценцией и могут быть использованы как в «классической» оптоэлектронике, так и в качестве оптических кубитов в квантово-механических фотонных устройствах. Крупным недостатком известных *точечных* светоизлучающих дефектных центров в Si является их низкая термостабильность и сильно выраженное температурное гашение. Этот недостаток менее

выражен для протяженных дефектов типа дислокаций (которые можно формировать с помощью ионной имплантации). Однако, их присутствие может ухудшать электрические параметры полупроводниковых приборов.

При определенных условиях в решетке кремния могут образовываться включения аллотропных фаз (политипов). С этой точки зрения весьма заманчиво применение ионной имплантации для синтеза метастабильных политипов. Теоретически некоторые из них, в частности. гексагональные фазы, могут обладать лучшими излучательными (люминесцентными) свойствами, по сравнению с «кубическим» кремнием (обозначемым - 3С-Si или c-Si). Ионный синтез таких политипов на слоях 3C-Si позволил бы, помимо люминесценции, создавать на базе кремния гетероструктуры, существенно рассширяющие его функциональность, что открыло бы новые перспективы для будущей «кремниевой» электроники и оптоэлектроники. Кроме того, использование слоев гексагональных политипов кремния с подходящими параметрами решетки позволило бы эпитаксиально выращивать на них более совершенные (по сравнению с эпитаксией на 3C-Si) слои других материалов, например, GaAs, GaN, InP, Ge и др. Для некоторых гексагональных политипов кремния также обнаружена меньшая, чем у 3C-Si ширина запрещенной зоны, что расширяет спектральный диапазон поглощения света в ближней инфракрасной области и может быть использовано в солнечной энергетике.

Нами предложен подход, при котором ионы внедряются не непосредственно в кремний, а в маскирующие пленки, выращенные на кремнии (например, пленки SiO₂) и имеющие толщину, при которой большинство имплантируемых ионов останавливается в самой пленке. Это позволяет, во-первых, защитить (при ионном облучении и термообработке) поверхность кремния от загрязнений и примесей, служащих центрами безызлучательной рекомбинации, вовторых, использовать пленку SiO₂ как один из источников механических напряжений, играющих важную роль в процессе ионного синтеза, в-третьих, решить задачу формирования слоев гексагонального кремния непосредственно на поверхности кремниевой матрицы при создании гетероструктур. Кроме того, использование экранирующих пленок SiO₂ позволяет при ионной имплантации избежать трудностей, существующих для серийных имплантеров в случае необходимости низких энергий. Стоит еще отметить, что пленки SiO₂ при соответствующей толщине могут применяться в качестве волноводов.

Таким образом, разработка и исследование синтеза на 3С-Si слоев гексагонального кремния путем имплантации системы SiO₂/Si и детальное изучение светоизлучающих свойств полученных образцов весьма актуально.

К началу выполнения работ, проведенных в рамках настоящей диссертации, при исследованиях ионного синтеза нановключений GaN путем облучения кремния и плёнок SiO₂

5

на кремнии ионами Ga⁺ и N⁺ (с участием диссертанта), было обнаружено, что, наряду с включениями GaN, в матрице Si могут формироваться включения гексагонального кремния – фазы 9R-Si. Однако, условия формирования этой фазы, закономерности эффекта и люминесцентные свойства не были исследованы, что обусловило необходимость выполнения данной работы.

Цель и задачи работы

Целью работы является установление физических закономерностей процесса формирования включений гексагональной фазы 9R-Si в системе SiO₂/Si, подвергнутой ионному облучению, и исследование фотолюминесцентных свойств этой системы.

Основные задачи работы заключались в следующем.

1. Изучить условия формирования гексагонального кремния – фазы 9R-Si при облучении кремния ионами Ga⁺ и N⁺ с последующим отжигом. Установить факторы, влияющие на образование данной фазы.

2. Исследовать влияние наличия плёнки SiO₂ при облучении системы SiO₂/Si ионами Ga⁺ и Kr⁺ на формирование фазы 9R-Si; изучить роль параметров исходных структур SiO₂/Si – толщины плёнки SiO₂, ориентации подложки Si, а также режимов ионного облучения и отжига.

3. Выполнить первопринципное компьютерное моделирование электронной структуры фазы 9R-Si.

4. Исследовать закономерности фотолюминесценции образцов SiO₂/Si, подвергнутых имплантации ионов и последующему отжигу, в зависимости от параметров исходных структур, режимов ионного облучения и последующего отжига.

5. Сформулировать модель формирования гексагональной фазы 9R-Si и механизмы процессов, определяющих светоизлучающие свойства системы SiO₂/Si, подвергнутой ионному облучению.

Научная новизна работы

1. Впервые установлена и научно обоснована возможность образования гексагональной 9R-Si фазы в кремнии путем ионного облучения системы SiO₂/Si. Вывод о формировании данной фазы сделан на основе результатов исследований, проведенных *прямым* методом – просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Приведены энергетические аргументы в пользу формирования 9R-Si фазы в сравнении с другими гексагональными фазами кремния.

2. Предложен механизм формирования данной фазы, связанный с твердофазной эпитаксией аморфизованных имплантацией слоев при наличии механических напряжений. Впервые методом ионного облучения в приповерхностном слое кремния получены сплошные слои фазы 9R-Si.

3. Первопринципные расчеты зонной структуры, впервые проведенные для политипа 9R-Si, показали, что кремний в этой фазе является непрямозонным полупроводником с запрещенной зоной $E_g = 1,06$ эВ и прямой энергетической щелью $E_{\Gamma} = 1,7$ эВ.

4. Впервые установлено, что в ионно-облученной системе SiO₂/Si возможно возникновение линии фотолюминесценции, близкой по своему спектральному положению к ранее известной для облученного кремния *W*-линии, но выгодно отличающейся от нее более высокой стойкостью по отношению к температуре постимплантационного отжига и температуре измерения. Предложено качественное объяснение указанного различия.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость результатов состоит в установлении новых физических принципов ионно-лучевой модификации кремния; получении новых знаний, связанных с полиморфизмом, радиационным дефектообразованием и люминесцентными свойствами ионно-облученного кремния.

Практическое значение результатов заключается в возможности их использования для формирования гетероструктур на базе политипов кремния и слоев кремния, обладающих люминесценцией при $\lambda \approx 1240$ нм, сохраняющих светоизлучающие свойства вплоть до температур отжига 800 °C и температур внешней среды 120 К. Сочетание в одной и той же приборной структуре включений гексагональной фазы Si и термоустойчивой фотолюминесценции представляет практический интерес для разработки принцципиально новых приборов и схем электроники и оптоэлектроники нового поколения.

Методология и методы исследования

Методологической основой диссертационного исследования является совокупность хорошо отработанных методов изучения кремния и структур на его основе, знание закономерностей влияния ионного облучения на кристаллическую структуру кремния и эволюцию радиационных дефектов при ионном облучении и последующем отжиге.

В качестве основных использовался ключевой метод в технологии микроэлектроники – ионная имплантация. Для исследования свойств полученных образцов применялись апробированные методы диагностики – спектроскопия фотолюминесценции, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, вторичная ионная масс-спектрометрия, резерфордовское обратное рассеяние; использовались также расчеты в программе SRIM, квантово-теоретический расчёт зонной структуры и первоприципное моделирование с использованием программы «Quantum Espresso».

Положения, выносимые на защиту

1. Формирование гексагональной фазы кремния 9R-Si и её морфология при ионном облучении системы SiO₂/Si зависят от соотношения между толщиной плёнки SiO₂ и пробегом

7

ионов, их атомной массы и химической природы, а также от ориентации поверхности кремния. Сплошной слой фазы 9R-Si образуется для ориентаций (111) и (112).

2. Формирование фазы 9R-Si происходит при твердофазной рекристаллизации аморфного слоя, образованного в подложке кремния на границе с плёнкой SiO₂ под действием ионного облучения, при наличии механических напряжений.

3. В результате ионного облучения системы SiO₂/Si с последующим высокотемпературным отжигом удается существенно улучшить светоизлучающие свойства кремния по сравнению с алмазоподобным кремнием, а также с кремнием, подвергнутому ионному облучению без покрытия. Возникающая при ионном облучении системы SiO₂/Si линия фотолюминесценции при $\lambda \approx 1240$ нм близка по спектральному положению к известной для ионно-облученного кремния (без покрытия) линии *W*, но радикально отличается от неё существенно более высокой термостойкостью при отжиге и более высокой температурой термического гашения.

4. Закономерности изменения светоизлучающих свойств системы SiO₂/Si в зависимости от условий ионного облучения и отжига связаны со специфическими особенностями первичного и вторичного дефектообразования для данной системы по сравнению с ионным облучением кремния без покрытия.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивалась путем тщательного анализа экспериментальных данных и многократной проверки полученных результатов, их сопоставления с фундаментальными знаниями по физике твердого тела и ионной имплантации, а также отсутствие противоречий с результатами, опубликованными в ведущих научных журналах.

Правильность результатов и обоснованность выводов подтверждались при апробации работы. По результатам диссертационной работы **опубликованы** 63 печатных работ, в том числе <u>11 статей</u> [A1-A11] в изданиях, входящих в перечень WOS/Scopus, и рекомендованных ВАК РФ, <u>2 патента</u> на изобретение [A12-A13] и <u>49 тезисов докладов</u> [A14-A63].

Результаты работы были представлены на следующих форумах и конференциях: III, V, VI Всероссийские научные форумы «Наука будущего – наука молодых» (Нижний Новгород 2017, Москва 2020 и 2021 гг.); 17-ая, 18-ая и 19-ая Международные научные конференциишколы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2017, 2018, 2020); XXII, XXIII, XXIV, XXVI Международные Симпозиумы «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2018, 2019, 2020, 2022, 2023); 5th, 6th, 7th, 8th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Saint Petersburg, 2018, 2019, 2020, 2021); Конференции научной молодежи физического факультета ННГУ (Нижний Новгород, 2017, 2018); XXIII и XXV Нижегородские сессии молодых ученых (Нижний Новгород, 2018, 2020); 48-ая, 49-ая, 50ая, 51-ая, 52-ая Международные Тулиновские конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2018, 2019, 2021, 2022, 2023); Х Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (Рязань, 2018); VII и VIII Всероссийские конференции и школы молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Нижний Новгород, 2018, 2022); XX и XXIII Всероссийские научные молодежные конференции «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая оптои наноэлектроника» (Санкт-Петербург, 2018 и 2020); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, 2019); German-Russian Travelling Seminar "Nanomaterials and Large-Scale Research Centers" (Irkutsk -Lake Baikal - Novosibirsk - Moscow, 2019); E-MRS 2021 Spring Meeting (Virtual Conference, 2021); Международная конференция ФизикА.СПб (Санкт-Петербург, 2021); 22nd International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM-2022) (Lisbon, Portugal, 2022)

Девять докладов на конференциях были отмечены дипломами: диплом I степени на Конференции научной молодежи физического факультета ННГУ (Нижний Новгород, 2017), диплом за лучший доклад на секции «Наноматериалы и нанотехнологии» на Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2018), диплом за доклад на XX Всероссийской научной молодежной конференции «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» (Санкт-Петербург, 2018), диплом I степени за доклад на VII Всероссийской конференции и школе молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Нижний Новгород, 2018), диплом I степени за лучший доклад среди аспирантов на X Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (Рязань, 2018), диплом за лучший доклад на 49-ой и 51-ой Международных Тулиновских конференциях по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2019, 2022), диплом за лучший постерный доклад на 8th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Saint Petersburg, 2021), диплом за III место победителя конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов российских вузов на VI Всероссийском молодежном научном форуме «Наука будущего-наука молодых» (Москва, 2021).

Работа по теме диссертации выполнялась в рамках следующих научных проектов:

9

 в качестве руководителя проекта: «Разработка технологии ионного синтеза светоизлучающих структур на основе кремния для нового поколения устройств нано- и оптоэлектроники» (программа «УМНИК» фонда содействия инновациям, №13192ГУ/2018);

2) в качестве основного участника проекта: «Развитие физических принципов модификации дислокационной люминесценции в кремнии и формирования гексагонального кремния при ионной имплантации» (Задание № 16.2737.2017/ПЧ на выполнение научноисследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности, 2017-2019 гг.); «Оптически активные наноструктуры на основе гексагональных фаз кремния и германия» (Грант РФФИ №18-32-20168); «Ионно-лучевой синтез гексагональной фазы 9R кремния: структура, свойства, механизмы люминесценции» (Грант РФФИ Аспиранты № 20-32-90204); «Ионный синтез новых светоизлучающих наноматериалов на основе гексагональных фаз кремния» (Грант университета Лобачевского в рамках программы 5-100, 2020-2021);

3) в рамках стипендии «Научная смена» ННГУ им. Н.И. Лобачевского и стипендии Президента РФ (СП-1894.2021.5).

Личный вклад автора в получение результатов

Диссертантом совместно с научным руководителем были поставлены цель и задачи исследований. Траектория действий, необходимых для достижения поставленной цели, определялась диссертантом самостоятельно с корректировкой научным руководителем. Эксперименты и расчеты выполнены автором как самостоятельно, так и совместно с рядом сотрудников ННГУ, ИФМ РАН и университета Осло (Норвегия). Анализ литературных данных, подготовка образцов, термическое окисление, постимплантационные отжиги, исследование люминесцентных свойств, обработка и интерпретация полученных различными методами данных проводились автором самостоятельно. Выводы из полученных результатов формулировались самостоятельно и обсуждались совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из Введения, четырех глав и Заключения. Объем диссертации составляет 165 страницы, включая 94 рисунка, 6 таблиц, список литературы, который содержит 223 наименований, и список публикаций по теме диссертации.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

1.1 Борьба за эффективную люминесценцию кремния

Кремний является традиционным полупроводниковым материалом микроэлектроники. Это связано с его уникальными достоинствами: большое содержание элемента в земной коре, относительно легкая добыча и обработка сырья, получение слитков большого диаметра, дешевизна, экологичность, высокая механическая прочность, широкие пределы вариации электропроводности, возможность создания пленок высококачественного оксида для использования в качестве подзатворного диэлектрика и защитного слоя, а также изолятора, разделяющего элементы микросхем, и др.

Развитие современной электроники требует создания приборов, способных обрабатывать и передавать большой объем данных с большой скоростью, поэтому возрастает роль такой области науки и техники, как кремниевая фотоника, в которой сигналы передаются со скоростью света [1].

1.1.1 Фундаментальные ограничения люминесцентных свойств кремния

Кремний, обладая прозрачностью в области длин волн, важных для систем связи, является перспективным материалом для оптических применений. Однако, фундаментальное ограничение кремния – его непрямозонность, не позволяет непосредственно использовать его в качестве излучателя света [2,3]. Ширина непрямого энергетического перехода в кремнии монотонно уменьшается от 1,170 эВ при 0 К до 1,125 эВ при комнатной температуре [4]. В непрямозонных полупроводниках рекомбинация электрона и дырки может происходить только с участием квазичастицы – фонона для соблюдения закона сохранения энергии. На рисунке 1 представлены конкурирующие процессы, происходящие при рекомбинации в кремнии. Время жизни излучательной рекомбинации электронно-дырочной пары в кремнии составляет несколько миллисекунд, тогда как безызлучательная рекомбинация на дефектах и центрах захвата происходит за несколько наносекунд. Поскольку излучательные и безызлучательные процессы являются конкурирующими, вероятность безызлучательной рекомбинации в кремнии много больше, чем излучательной [2]. Значение внутренней квантовой эффективности, то есть количество генерируемых одним фотоном электронно-дырочных переходов, в кремнии *n*-типа очень мало и составляет ~ 10^{-6} [2].

Существуют различные способы, позволяющие в той или иной степени улучшить люминесцентные свойства кремния. Ниже рассмотрены наиболее распространенные из них.



Рисунок 1 – Энергетическая диаграмма Si. Показаны наиболее вероятные переходы. Черный: поглощение фотона через непрямой переход с участием фононов; красный: испускание фотона через непрямой переход с участием фононов; оранжевый: поглощение свободного носителя; зеленый: процесс оже-рекомбинации [2]

1.1.2 Легирование эрбием

Одним из возможных способов повышения люминесцентных свойств кремния является внедрение в него редкоземельных элементов. В этом случае люминесценция возникает за счет внутрецентровых переходов во внедренных атомах между 4*f*-состояниями в кристаллическом поле [5]. Часто в качестве редкоземельного элемента выбирают ионы эрбия (Si:Er), излучение которого наблюдается при 1540 нм (0,805 эВ) (рисунок 2) [3,5,6,7].

Исследования возможности легирования кремния эрбием начались более 30 лет назад, и к настоящему времени получены достаточно обширные фундаментальные и прикладные знания в этой области [8]. К основным проблемам, ограничивающим промышленное применение структур Si:Er, относятся: низкая растворимость эрбия в кремнии при равновесных условиях [7,9] и сильное гашение люминесценции при повышении температуры [10]. Для решения этих проблем предлагается использование неравновесного метода синтеза – ионной имплантации [7,9]. Ионная имплантация позволяет контролируемо вводить большие концентрации Er, но использование больших доз ионов Er⁺ приводит к аморфизации и сильному перераспределению внедряемой примеси при рекристаллизации аморфного слоя. Введение наряду с Er⁺ ионов O⁺ позволяет увеличить эффективную растворимость эрбия в кремнии, что позволяет использовать

12

меньшие дозы эрбия [11]. Кроме того, показано, что присутствие кислорода оказывает благоприятное влияние на температурную зависимость люминесценции образцов Si:Er [3].



Рисунок 2 – Типичный спектр ФЛ образца Si, легированного ионами Er⁺ [12]

Несмотря на все преимущества использования эрбия для повышения люминесценции кремния, этот способ пока не нашел практического применения. Возможно, это связано с трудностью получения светоизлучающих слоев с контролируемым распределением примеси Er.

1.1.3 Пористый кремний

Пористый кремний (ПК) – наноструктуированный материал, который был впервые получен в начале 90-х годов прошлого века путем электрохимического травления кремния в этаноловом растворе плавиковой кислоты [13,14,15]. В зависимости от типа проводимости исходной подложки, ПК представляет собой либо губчатую структуру в случае *p*-типа проводимости, либо столбчатую – для *n*-типа [3]. ПК обладает ФЛ в широком диапазоне длин волн от ближнего ИК до голубого (рисунок 3), которая сохраняется вплоть до комнатной температуры [14,16,17]. Наибольший практический интерес представляет так называемая *S*-полоса, наблюдаемая в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм, так как только для нее может быть получена электролюминесценция (ЭЛ). Спектральное положение этой полосы зависит от пористости кремния и внедренной в ПК примеси [14]. Природа *S*-полосы до сих пор обсуждается. Предполагается, что за излучение могут быть ответственны группы Si-OH, образующиеся на поверхности ПК в ходе травления Si [16], либо наноразмерные структуры, например, нанопроволоки или нанокристалы [3,18].



Рисунок 3 – Спектры ФЛ (а) и ЭЛ (b) при комнатной температуре для различных структур ПК, которые были окислены и/или имплантированы редкоземельными элементами Nd⁺ или Er⁺ [14]

Использование люминесценции ПК ограничено следующими факторами – большая ширина полосы люминесценции и ее деградация со временем [3]. Деградация предположительно обусловлена разрывом связей Si-H, после чего оборванные связи атома Si служат центрами безызлучательной рекомбинации и гасят люминесценцию. Для борьбы с первой проблемой предложено использование микрорезонаторов, а для борьбы со второй используют пассивацию поверхности.

Несмотря на преодоление некоторых ограничений, использование ПК в оптоэлектронике затруднено в связи с сильным повреждением структуры кремния в процессе электрохимического травления, что приводит к электрическим и оптическим потерям в готовом устройстве, а также в связи с плохой совместимостью метода с традиционной технологией микроэлектронных устройств.

1.1.4 Квантово-размерные структуры

Эффективным способом увеличения люминесценции кремния является использование квантово-размерных структур на его основе – сверхрешеток, нанопроволок или нанокристаллов с трехмерным, двухмерным и одномерным пространственным ограничением носителей заряда, соответственно [3,19]. Наибольший интерес для кремниевой фотоники представляют кремниевые нанокристаллы (*nc*-Si), которые обладают эффективной ФЛ в видимой области спектра при комнатной температуре. Интенсивность и положение полосы ФЛ зависят от размера нанокристаллов [20]. Для эффекта ограничения носителей заряда в кремниевых

нанокристаллах требуется достижение размера, меньшего боровского радиуса экситона; для кремния он равен ~ 5 нм [3]. При размерах *nc*-Si меньше 5 нм происходит перекрытие волновых функций электронов и дырок, что приводит к повышению вероятности излучательных процессов.

Существуют различные способы формирования *nc*-Si, например, при получении пористого кремния, путем лазерного испарения Si, газофазного осаждения и др. Но наиболее эффективным и удобным методом синтеза *nc*-Si является ионная имплантация [21,22]. Нанокристаллы возникают при имплантации ионов Si⁺ в диэлектрические пленки на кремнии (чаще всего используются пленки SiO₂) с последующим термическим отжигом. Основными параметрами, влияющими на формирование *nc*-Si и, соответственно, на ФЛ, являются доза ионов, время и температура постимплантационного отжига [21] (рисунок 4).



Рисунок 4 – Спектры ФЛ образцов SiO₂/Si, содержащих *nc*-Si, в зависимости от дозы и параметров отжига [21]

Существуют некоторые проблемы, ограничивающие использование *nc*-Si для приборов кремниевой оптоэлектроники. К одной из таких проблем относится невысокая эффективность люминесценции (≤ 10 %), что связано с поверхностными состояниями нанокристаллов, приводящими к безызлучательной рекомбинации. Другой проблемой является сложность управления распределением нанокристаллов в подложке.

1.1.5 Сверхрешетки Si/Ge

В сверхрешётках Si/Ge за счёт деформации кремниевых слоёв наблюдается эффективная люминесценция [23,24,25]. Предполагается, что при сложении зон Бриллюэна происходит квазивыпрямление запрещенной зоны в структуре Si/Ge [26]. Первые работы по получению люминесценции от слоев Si/Ge были опубликованы в 80-х годах прошлого века [27].

Тонкие гетероэпитаксиальные слои Si и Ge (сверхрешетки) обычно получают с помощью молекулярно-лучевой или газофазной эпитаксии [23]. Запрещенная зона сильно зависит от распределения деформаций, отношения толщины слоев и периода структуры [25]. Для сверхрешеток с разной толщиной слоев ФЛ наблюдается в диапазоне 1375 – 1770 нм (0,7 – 0,9 эВ) (рисунок 5) [25].



Рисунок 5 – Спектры ФЛ для сверхрешеток Si_mGe_n, выращенных на подложке Si (100) с периодом 5, 10 и 20 монослоев [25]

Использование люминесценции сверхрешеток Si/Ge затруднено из-за сильного температурного гашения, которое происходит уже при температурах выше 5 К. Для преодоления этой проблемы используют синтез наноструктур SiGe с помощью имплантации ионов Ge⁺ в подложки кремния с последующим отжигом [28]. Данный способ начал применяться только в последние годы, поэтому существует много нерешённых фундаментальных и прикладных задач. В связи с этим широкого применения такие структуры еще не нашли.

1.1.6 Инженерия дефектов

Ещё одним способом повышения люминесцентных свойств кремния является введение в него светоизлучающих дефектов [3,29,30].

Возникновение дефектов в кремнии неизбежно, даже при самых совершенных технологиях обработки и роста кристаллов. Дефекты в кристалле можно условно разделить на 4 класса: точечные (нульмерные), линейные (одномерные), поверхностные (двумерные) и объемные (трехмерные) [31]. Точечные дефекты представляют собой вакансии, междоузельные атомы, атомы примесей в узлах или междоузлиях, а также их сочетания (комплексы); к линейным дефектам относятся дислокации, микротрещины, цепочки, состоящие из точечных дефектов. Поверхностные дефекты включают в себя поверхности двойников, границы зерен, а также сама поверхность кристалла; объемные дефекты – это микропустоты (поры) и включения другой фазы [31].

В этом разделе остановимся на дефектах, которые возникают в кремнии в процессе ионной имплантации – радиационных дефектах [32,33]. При попадании ускоренного иона в полупроводник происходит потеря его энергии за счет неупругих и упругих столкновений. При упругом столкновении происходит выбивание атомов мишени из узлов, в результате чего образуются междоузельный атом и вакансия – дефект Френкеля. При энергии, много большей пороговой, выбитый атом может сам вызывать смещение атомов решетки, что приводит к образованию каскада смещений.

Вакансии и междоузельные атомы в Si являются подвижными при комнатной температуре и могут мигрировать, образуя устойчивые комплексы друг с другом или с присутствующими в решетке примесями (рисунок 6).



Рисунок 6 – Возможные варианты дефектных комплексов в Si, стабильных при комнатной температуре, образующихся при ионной имплантации (легкими ионами) или облучении электронами [32]

Таким образом, в результате ионного облучения, в кристалле образуется дефектная область, размер и форма которой зависит от энергии, дозы, массы и природы бомбардирующей частицы, массы атомов мишени, температуры и природы кристалла. При критических концентрациях радиационных дефектов могут возникать аморфные слои [30].

Для устранения радиационных повреждений и встраивания внедренной примеси в узлы решетки применяется постимплантационный термический отжиг. При этом конечное распределение примеси и конфигурация дефектов сильно зависят от условий имплантации и отжига. Для легких ионов наблюдается сильная зависимость дефектообразования от дозы и температуры постимплантационного отжига (рисунок 7). Простые дефекты, генерируемые при малых дозах облучения (точечные дефекты и их комплексы), отжигаются при температуре ~ 500 °C. С повышением дозы имплантации возникают механические напряжения и большое количество оборванных связей. В процессе отжига вакансии и междоузельные атомы частично рекомбинируют, частично испытывают коалесценцию, что приводит к образованию протяженных дефектов – кластеров, дислокаций, *{113}*-дефектов, дефектов упаковки и др. Предполагается, что рост протяженных дефектов происходит благодаря механизму «созревания» по Освальду: при отжиге имеет место распад мелких кластеров и образование более крупных и более устойчивых дефектов. Для отжига протяженных дефектов могут понадобиться температуры более 1200 °C.



Рисунок 7 – Схема, характеризующая дефектообразование в самоимплантированном Si в зависимости от дозы ионов и температуры отжига [32]

При имплантации тяжелых ионов образование кластеров происходит внутри каскада атомных смещений; в этом случае образование аморфных включений может происходить в каждом каскаде, независимо от дозы ионов, а с ростом дозы происходит образование

сплошного аморфного слоя сначала на глубине среднего проецированного пробега ионов, а затем при дальнейшем увеличении дозы этот слой расширяется и в случае достаточно низких энергий достигает поверхности кремния.

Дефекты и различные комплексы дефектов, как правило, образуют уровни в запрещенной зоне кремния, большинство из которых являются безызлучательными, но некоторые из них являются оптически активными (излучатеьными). Пример ФЛ, обусловленной светоизлучающими радиационными дефектами, приведен на рисунке 8 [3].



Рисунок 8 – Спектр ФЛ образца Si, облученного ионами Si⁺ с энергией 100 кэВ и дозой 1·10¹⁴ см⁻², с последующим отжигом при 250 °С (30 мин) [3]

1.2 Светоизлучающие дефекты, возникающие в кремнии при ионном облучении

Здесь рассмотрены природа и светоизлучающие свойства некоторых дефектов в кремнии, возникающих при ионной имплантации и последующем отжиге. Расмотреть все многообразие таких дефектов не представляется возможным, поэтому рассмотрены наиболее известные из них, в том числе важные для нас.

1.2.1 *W*-центры

К излучению *W*-центров (в литературе также встречается название *I*₁-центры [34,35,36]) обычно относят безфононную линию люминесценции при 1218 нм (1,018 эВ) [34,37,38,39] (рисунок 9). Положение этой линии может испытывать «красное» смещение, связанное с механическими напряжениями. Такие напряжения могут возникать при облучении кремния инертными газами [34,35,40,41], при лазерном плавлении кремния [42], или при одноосном

сжатии [34,43]. Помимо *W*-линии, в спектрах ФЛ могут наблюдаться сопровождающие ее линии *W*₁-*W*₅, *W*^{*}, *W*^{*}, [43], но чаще всего *W*-линия наблюдается совместно с ее фононной репликой – на длине волны 1244 нм (0,997 эВ), часто называемой *W*^{*} [28,38,39,44,45,46] (рисунок 9).



Рисунок 9 – Спектр ФЛ *p*-Si (100), облученного ионами О⁺ (130 кэВ, 1·10¹⁵ см⁻²), с последующим отжигом при 200 °С [43]

Появление ФЛ *W*-центров не зависит от типа легирования исходных подложек кремния [47,48], а также от типа имплантируемых частиц, поэтому логично было предположить, что люминесценция *W*-центров связана с собственными дефектами в кремнии [7,43]. Согласно последним теоретическим расчётам, предполагается, что *W*-центры представляют собой кластеры из трех междоузельных атомов кремния с тригональной сингонией (*I*₃) [7,49,50,51]. При формировании таких центров в запрещенной зоне образуется уровень у потолка валентной зоны, и происходит значительная модификация дна зоны проводимости, что позволяет получать прямые излучательные переходы [49,50].

Люминесценция *W*-центров наблюдается при «самоимплантации» кремния (облучении ионами Si⁺) или ионном облучении систем SOI (silicon on insulator) [28,37,38,44], а также при облучении различными ионами (например, Ge⁺ [28], O⁺ и C⁺ [43,45], Al⁺ [46,52], P⁺ [52], As⁺ [53], Fe⁺ или Cu⁺ [45,54]), ионами инертных газов (этот случай будет подробно рассмотрен в следующем разделе), при протонном [45,47,54], электронном [55] и нейтронном [34] облучениях. ФЛ *W*-центров может наблюдаться без постимплантационного отжига [28,38,46,52,56,57,58], но ее интенсивность растет при последующей термообработке, достигая максимума интенсивности при температуре отжига ~ 265 °C [37,46,52]. Распад *W*-центров происходит при температурах отжига $T \ge 500$ °C [38,43,46,54]. Такая же зависимость от

температуры наблюдается и при «горячей» самоимплантации [19,46,48]. С помощью данных о температуре отжига были рассчитаны энергия активации и деактивации *W*-центров. Энергия активации указывает на минимальную энергию, необходимую для формирования светоизлучающих центров, а деактивации – энергию, необходимую для их распада. Результаты расчетов энергии активации, произведенных в [46] и [48] (~ 0,85 эВ), находятся в хорошем согласии друг с другом. Энергия деактивации оказалась чувствительной к энергии ионов. При энергии ионов Si⁺ 25 кэВ энергия деактивации, согласно [37], составляет ~ 1 эВ, а при энергии 40 кэВ ~ 0,8 эВ; в работе [48] при энергии 1 МэВ энергия деактивации была найдена равной 1,2 эВ.

При самоимплантации кремния было замечено, что интенсивность ФЛ W-центров зависит от дозы облучения [37,46,58]. В отсутствие отжига при малых дозах ($10^8 - 10^{10}$ см⁻²) интенсивность ФЛ растет с дозой, а при дозе больше 10^{12} см⁻² наблюдается ее снижение.

Было показано [30,37,46,53,57,59], что максимум интенсивности ФЛ W-центров достигается на глубине много больше среднего проецированного пробега (R_p) ионов (на глубине ~ $2R_p$). Это объясняется тем, что в случае самоимплантации кремния, в области близкой к поверхности, преобладают дефекты вакансионного типа, а ближе к хвосту профиля распределения ионов – междоузельного [13]. В случае облучения структур кремний-наизоляторе, согласно [44], в слое Si при отжиге происходит миграция дефектов междоузельного типа к границе Si/SiO₂, поэтому W-центры образуются в основном вблизи этой границы. Тот факт, что W-центры локализуются на глубинах, превышающих R_p , связан с миграцией собственных междоузельных атомов и их связывании в комплексы I_3 во время миграции. Это обстоятельство будет нами более детально рассмотрено в главе 4.

Хотя появление линии ФЛ *W*-центров не зависит от типа легирования исходной подложки, присутствующая в кремнии примесь может влиять на интенсивность ФЛ. Для образцов Si *p*-типа, легированных бором, происходит гашение ФЛ с ростом концентрации бора до значения $p \ge 10^{17}$ см⁻³ [60,61]. Авторы объясняют это конкурирующими процессами формирования оптически активных *W*-центров и кластеров бора, а также связанным с этим возникновением центров безызлучательной рекомбинации [60].

Фотолюминесценция *W*-центров испытывает сильное температурное гашение [34,37,44,57,62] (рисунок 10b). Резкий спад интенсивности ФЛ при температурах больше 40 К [37,52,57,62] связывают с тепловым рассеянием и диссоциацией экситонов; спад интенсивности ФЛ наблюдается также при температурах меньше 5 К; его предположительно объясняют захватом носителей заряда глубокими ловушками [37]. Лишь в единичных работах удалось зафиксировать ФЛ *W*-центров при температуре жидкого азота [44,59,61]. Другой особенностью

ФЛ *W*-центров является то, что при повышении температуры измерения положение пика ФЛ смещается в сторону более низких энергий, а ширина пика увеличивается [34].



Рисунок 10 – Спектр ФЛ *p*-Si, имплантированного ионами Si⁺ (80 кэB, 1·10¹⁵ см⁻²), с последующим отжигом при 250 °C (а), зависимость интенсивности ФЛ этого образца от температуры измерения (b) и мощности возбуждения лазером (для различных доз облучения) (с) [37]

Из температурной зависимости ФЛ при измерении может быть рассчитана энергия возгорания и гашения ФЛ *W*-центров. Энергию гашения люминесцентных центров связывают с деактивацией возбужденного состояния центра [62]. В таблице 1 приведены результаты таких расчётов. Различия результатов работ [29,52,57,62] могут быть связаны с различными условиями формирования *W*-центров (более детально этот вопрос обсуждается в главе 4). Также было замечено, что интенсивность ФЛ *W*-центров растет с увеличением мощности возбуждения и выходит на насыщение [37].

Линия	X	W	Η	Р	Er	Литература
$\lambda_{\rm max}$, нм	1194	1214	1340	1616	1538	Данная статья
<i>Е</i> ₁ , мэВ	8.6	23 5-10	0.58	2.2 3	0	Данная статья [3]
<i>Е</i> ₂ , мэВ	21	44	19	11	14	Данная статья
		14.7 59 50		14.7	10 22	[3] [4] [5] [10] [11]

Таблица 1 Результаты расчёта энергий возгорания *E*₁ и гашения *E*₂ ФЛ для *W*-центров (из статьи [62])

Несмотря на сильное температурное гашение, люминесценцию *W*-центров пытались использовать в оптоэлектронных приборах. В частности, на базе кремния с *W*-центрами удалось создать криогенные светоизлучающие диоды [59,63], которые были встроены в монолитную интегральную фотонную схему [63]. Кроме того, *W*-центры рассматриваются в качестве перспективных кандидатов для использования в квантовой фотонике в качестве оптических кубитов [64].

1.2.2 Особенности возникновения *W*-центров при облучении ионами инертных газов

При облучении кремния ионами инертных газов в спектрах люминесценции наблюдается линия, близкая к линии *W*-центров при 1218 нм (1,018 эВ), но сдвинутая в сторону меньших энергий. При этом положение линии зависит от сорта ионов инертного газа [40] – более низкая энергия квантов для более тяжелых ионов (таблица 2) [36,65].

Таблица 2 Зависимость положения линии ФЛ *W*-центров, возникающих при имплантации ионов инертных газов в кремний, от сорта ионов (копия из статьи [40])

	NP tran-	Half-	- Local mode energies ^b		
	sition ^a	width	$E_{\rm th}$	Line 3	Line 9
I_1	1018.19	0.09	37	21.9	70.0
Нe	1011.76	0.15		22.4	69.4
Ne	1014.40	0.12		23.2	69.0
Ar	1009.32	0.12	21	23.7	67.2
Κг	1004.53	0.15	18	23.9	66.5
Xe	1000.78	0.24			66.0
a	+0.02 meV.			^b ±0.2 meV.	

Предполагается [34,65], что при имплантации ионов инертных газов они встраиваются в кластеры междоузельных дефектов, образующих *W*-центры, что приводит к локальной деформации [34,40]. Образование таких дефектов происходит в широком диапазоне энергий имплантации – от десятков эВ [36] до нескольких кэВ [35,40,65] и в широком интервале доз $(1\cdot10^{13} - 1\cdot10^{16} \text{ см}^{-2})$. Зависимости интенсивности линии ФЛ от температуры отжига отличаются от зависимостей для *W*-центров, созданных при облучении другими ионами – максимум интенсивности ФЛ, как функции температуры отжига, сдвигается в сторону больших температур (таблица 3) [40,65].

line	photon energy (eV)	temperature range of centre existence (°C)	centre symmetry	impurity atom
Z2	1.0120 1.0114 1.0129 1.0171	350	trigonal	He He He He
Z1 Z4 wide band	1.0148 1.0121 1.017	150 to 475 225 to 425 475 to 850	trigonal rhombic	Ne Ne Ne
Z wide band	1.0097 1.006 1.009 1.012 1.015 1.016 1.020	175 to 475 475 to 850	trigonal	Ar Ar
Z3 wide band wide band	1.0048 1.004 1.000	225 to 450 475 to 850 475 to 850	trigonal	Kr Kr Xe

Таблица 3 Зависимость возникновения линии типа *W* и её спектрального положения от вида имплантируемых ионов инертного газа и параметров постимплантационного отжига (из статьи [40])

Согласно [36], минимальная энергия ионов, необходимая для образования таких центров, например, при облучении аргоном, составляет 200 эВ. Оптимальная энергия – 400-1000 эВ; при более высоких энергиях интенсивность ФЛ выходит на насыщение. При облучении с энергией 2000 эВ, помимо линии модифицированной W, в спектрах наблюдалось обычная линия от W-центров, что говорит о том, что без отжига не все центры включают в себя атомы инертного газа [36]. (Для облучения кремния такими низкими энергиями в [36] применялась установка для ионно-лучевого травления, а не имплантер).

Наблюдается зависимость интенсивности ФЛ модифицированных *W*-центров от сорта выбранного иона инертного газа [36]. При низкоэнергетическом облучении (1 кэВ) наилучший результат с точки зрения интенсивности ФЛ был достигнут при облучении ионами Ar⁺ – линия ФЛ была в 20 раз интенсивнее, чем при облучении Ne⁺ или Kr⁺, а для Xe⁺ результат облучения вообще был мало заметен. Авторы [36] предполагают, что в случае более низкой массы атома инертного газа происходит более эффективная генерация оптически активных дефектов, но в то же время при слишком малой массе происходит более сильно выраженная аут-диффузия атомов инертного газа.

1.2.3 *Х*-центры

Безфононная люминесценция X-центров (или I_3 -линия) наблюдается при $\lambda \approx 1193$ нм (1,040 эВ) [28,52,54,66] (рисунок 11).



Рисунок 11 – Спектры ФЛ (измеренные при 4 К) образца Si (001), облученного ионами Ge⁺ (80 кэВ, 10¹⁵ см⁻²), с последующим отжигом в диапазоне температур 200 – 500 °C [28]

Предполагается, что *X*-центры представляют собой кластеры междоузлий с тетрагональной симметрией [38,50], которые образуются в результате распада при отжиге *W*-центров [43,52,67].

Как и в случае *W*-центров, ФЛ *X*-центров возникает при имплантации кремния различными ионами, протонами и электронами [54,62,68]. ФЛ *X*-центров начинает преобладать в спектрах ФЛ после постимплантационного отжига при температуре T > 300 °C. При этом интенсивность ФЛ для *W*-центров падает: этот факт подтверждает то, что *X*-центры возникают за счет распада *W*-центров [43,52,60,66]. Излучение линии *X*-центров полностью исчезает при отжиге с температурой $T \ge 600$ °C [52,54].

Возникновение линии ФЛ *X*-центров не зависит от наличия какой-либо примеси в кристалле [43]. Но, как и в случае *W*-центров, присутствие бора может подавлять люминесценцию, поскольку образуются кластеры бора с кремнием, являющиеся центрами безызлучателной рекомбинации [60].

ФЛ *Х*-центров, как и *W*-центров, испытывает сильное температурное гашение (рисунок 12), поэтому ее применение в приборах фотоники затруднено [62].



Рисунок 12 – Температурные зависимости ФЛ *X*- (1) и *W*- центров (2), возникающих в кремнии при облучении ионами эрбия и кислорода [62]

1.2.4 *G*-центры

Безфононная люминесценция *G*-центров обычно возникает в спектрах ФЛ при ~ 1280 нм (0,969 эВ). В спектрах также могут присутствовать фононные реплики разного порядка в диапазоне длин волн от 1300 до 1400 нм [3,69,70,71,72] (рисунок 13).



Рисунок 13 – Спектры ФЛ для образцов кремния и SOI, облученных ионами C⁺, с постимплантационным быстрым отжигом при 1000 °C, и последующим облучением протонами с дозами 3·10¹³ см⁻² (B2, S2) и 1·10¹⁴ см⁻² (B3, S3), а также без протонного облучения (B1, S1) [72]

Согласно [3], *G*-центры представляют собой кластер, состоящий из двух атомов углерода и одного междоузельного атома кремния. Такие центры могут существовать в двух возможных конфигурациях – А и В (рисунок 14) [3,73]. Излучающим является только центр с В конфигурацией.



Рисунок 14 – Схематическое изображение G-центра [3]. Слева направо: тетраэдрическая конфигурация в 3C-Si; G-центр в безызлучательной конфигурации A; G-центр в излучательной конфигурации B. Атомы, образующие G-центр – закрашенные кружки, остальные атомы Si – полупрозрачные кружки

Люминесценция *G*-центров возникает в образцах, исходно обогащенных углеродом и подвергнутых электронному, нейтронному или ионному облучению [29,74], а также при имплантации ионов C⁺ в кремний или структуру SOI [69,70,71] с возможным последующим облучением протонами [72]. ФЛ *G*-центров наблюдается уже без отжига, но ее интенсивность при печном отжиге растет до T = 150 - 200 °C [74], а затем линия ФЛ полностью исчезает при температурах $T_{\text{отж}} > 250$ °C [74]. Для устранения повреждений, вносимых при имплантации, в [70] проводили быстрый термический отжиг ~ 1000 °C.

Температурное гашение ФЛ G-центров происходит при температурах выше 30 К, а при температурах ~ 110 К ФЛ практически исчезает [69,72]. С ростом мощности возбуждения интенсивность ФЛ G-центров сначала растет, а затем выходит на насыщение; с увеличением температуры измерения мощность, при которой достигается насыщение, возрастает.

Авторами недавних работ [70,71] была продемонстрирована возможность использования единичных *G*-центров в качестве оптических кубитов для реализации квантового суперкомпьютера.

1.2.5 Центры, связанные с присутствием кислорода и углерода

В спектрах люминесценции кремния, содержащего примесь кислорода и/или углерода, могут проявляться линии, связанные с образованием комплексов, в состав которых входят атомы этих элементов, либо углерода в сочетании с собственными междоузельными атомами кремния. Такие линии могут проявляться при облучении различными ионами либо электронами и при термической обработке. К ним относятся, например, *P*-линия при 1617 нм (0,767 эВ), *C*- линия при 1571 нм (0,7894 эВ), *Н*-линия при 1340 нм (0,925 эВ) и *F*-линия при 1305 нм (0,9499 эВ) [66,75]. Помимо этих линий, в необлученном кремнии с повышением концентрации кислорода при термообработке возникают так называемые термодоноры [76,77,78,79]. В кремнии известно большое количество линий ФЛ в ИК области спектра, связанных с термодонорами и преципитатами кислорода в широком диапазоне длин волн (таблица 4).

Peak energy (eV)	Peak wavelength	Anneal	Measurement	Reference
	(nm)	temperature (°C) /	temperature	
		time (hours)	(K)	
0.767	1617	450°C	77K	Tajima et al., 1983 [28]
0.7 broad peak	1771	470°C, 64 h	Room temp	Tajima, 1990 [29]
0.767, 0.926, 0.936,	1617, 1339, 1325,	450°C, 1-200h	15K	Minaev and Mudryi, 1981
0.965, 1.024, 1.035,	1285, 1211, 1198,			[21]
1.071, 1.09, 1.119	1158, 1138, 1108			
0.767, 0.79, 0.926, 0.97	1617, 1570, 1339,	450°C	18K	Magnea et al., 1984 [30]
	1279			
0.807, 0.817, 0.855,	1537, 1518, 1450,		12K	Binetti et al., 2002 [25]
0.87, 0.920	1425, 1348			
0.82, 0.85	1512, 1459	650°C, 120h	12K	Leoni et al., 2004 [31]
0.957	1296	450°C, 180h	2K	Weman et al., 1985 [32]
1.016-1.107	1120 - 1220	500°C, 100h	4.2K	Nakayama et al., 1981 [33]
	several sharp peaks			
1.052, 1.117	1179, 1110	470°C, 60h	4.2K	Liesert et al., 1993 [34]
1.085, 1.124, 1.143	1143, 1103, 1085	450°C, 64h	4.2K	Tajima et al., 1980 [35]
1.11, 1.16	1117, 1069	430°C	4.2K	Nakayama et al., 1980 [20]
1.1128, 1.1143, 1.1163,		450°C, 80h	4.2K	van Kooten et al., 1987 [36]
1.118				

Таблица 4. Пики ФЛ от термодоноров и преципитатов кислорода в кремнии [77]

Одной из особенностей возникновения таких линий в спектрах ФЛ является то, что они проявляются только при температуре отжига в диапазоне 300 – 650 °C, при этом длительность отжига – от 1 до 200 ч.

Однако, в литературе отмечается и возникновение высокотемпературных теромодоноров – при температурах отжига T > 600 °C, максимальная активация которых происходит при температуре 800 °C (рисунок 15) [80,81].



Рисунок 15 – Зависимость скорости образования кислородных термодоноров от температуры отжига [80,81]

1.2.6 S- и I- центры

Рассмотрим далее линии ФЛ дефектных центров, наблюдаемых в диапазоне длин волн от 1200 нм (0,800 эВ) до 1550 нм (1,035 эВ), которые возникают при облучении кремния или структур SOI (рисунок 16).

При самоимплантации кремния с последующим отжигом при $T \sim 600$ °C в спектрах ФЛ часто наблюдаются два широких пика с максимумами при 1300 нм (0,954 эВ) и 1400 нм (0,886 эВ), которые излучаются так называемыми S_1 - и S_2 - дефектами [44,66,67] (встречаются также названия I_1 - I_2 центры [52]). Положения этих пиков могут несколько меняться [44,82]. Большую ширину этих пиков связывают с рекомбинацией носителей, возбуждаемых в деформированных областях с высокой концентрацией дефектов [44], окружающих небольшие кластеры междоузельных атомов [52,57,82]. Часто пики ФЛ S_1 и S_2 центров могут сливаться и образовывать один пик [44]. Обычно эти два пика наблюдаются вместе, но в редких случаях может иметь место появление одного из них [83].

Помимо двух основных широких пиков, наблюдаются многочисленные узкие линии (I_1 -I₄) в более коротковолновой области $\lambda \approx 1285$ (0,965), 1270 (0,976), 1251 (0,991) и 1236 (1,003) нм (в скобках – энергия в эВ), соответственно, связанные с образованием комплексов точечных дефектов – междоузельных атомов или кластеров, обладающих различными конфигурациями [44,52,54,67]. Эти линии исчезают при повышении температуры измерения до 60 К [67].



Рисунок 16 – Спектры ФЛ образцов SOI, имплантированных ионам Si⁺ с разными дозами, после отжига при 650 °C (30 мин). Спектры сняты при 6 К [67]

Природа *S* и I_1 - I_4 центров плохо поддается анализу, так как их трудно обнаруживать прямыми методами – такими, как просвечивающая электронная микроскопия [52]. Образование этих дефектов происходит из-за избыточного количества междоузельных атомов кремния, вводимых при имплантации [44], а также может быть связано с образованием комплексов кремния с углеродом [46,67]. Предполагается, что S_1 и S_2 относятся к цепочкам междоузельных атомов Si с одинаковым числом атомов, но разными конфигурациями в цепочке [52,83]. Из-за большой энергии образования *S*-дефектов (~3-5 эВ), они не стабильны и легко могут превращаться в более стабильные образования, такие как стержнеобразные {113}-дефекты [2].

 S_1 и S_2 дефекты обычно возникают при дозах Si⁺ более 10¹³ см⁻² и температурах отжига выше 350 °C. При меньших дозах или при облучении другими ионами, например, Al⁺ или P⁺ интенсивность этих пиков очень низка [46,52,57,82]. При самоимплантации кремния интенсивность ФЛ *S*-центров возрастает с увеличением дозы ионов до 5·10¹³ см⁻² [82] и падает при дальнейшем увеличении дозы [67]. Что касается линий *I*₁-*I*₄, то интенсивность ФЛ не зависит от дозы в широком интервале [67].

При температуре отжига 600 °С ФЛ *S*-центров сохраняется в спектрах даже при длительных (до 30 часов) отжигах [52], но интенсивность падает, что говорит о частичном распаде таких дефектов [52,82]. Увеличение температуры отжига до 680 °С приводит к полному исчезновению ФЛ *S*- и *I*₁-*I*₄ - центров [57,67].

При послойном травлении облученного слоя кремния выяснилось, что максимумы интенсивности ФЛ для S_1 и S_2 центров находятся на разных глубинах: для S_1 центров максимум находится внутри облученного слоя на глубинах $x \le R_p$, а для S_2 -центров – на глубинах много больше R_p [57].

ФЛ S₁ и S₂ может наблюдаться вплоть до температуры измерения 140 К, но максимальная интенсивность ФЛ для них наблюдается при 40 К [44,83]. ФЛ S₁ и S₂ центров имеют одинаковые температурные зависимости; это может свидетельствовать о том, что они имеют одинаковую конфигурацию и обусловлены переходом экситонов в одно и то же основное состояние, но из разных возбужденных состояний [44].

При температуре отжига T = 750 °C возникают другие линии: *R*-линия и так называемые I_5 - I_{12} линии [67] (рисунок 17). С ростом дозы имплантации ионов Si⁺ эти линии объединяются в более широкие. Линия I_{11} при 1242 нм (0,998 эВ) достигает максимума при дозе Si⁺ 4·10¹³ см⁻², а при самой большой используемой дозе 3·10¹⁴ см⁻² сохраняется только эта линия. Авторы [67] предполагают, что за эту ФЛ может быть ответственна одна из фононных реплик *W*-центров.



Рисунок 17 – Спектры ФЛ образцов SOI, имплантированных ионам Si⁺ с разными дозами, после отжига при 750 °C (30 мин). Спектры сняты при 6 К [67]

Максимальную интенсивность ФЛ линия I_{11} имеет при 40 К, и полностью исчезает уже к 80 К. По мнению авторов [67] при повышении температуры происходит быстрый рост вероятности термической ионизации экситонов. Вследствие этого, большее количество экситонов могут захватываться центрами люминесценции, увеличивая тем самым вероятность излучательного перехода. Следовательно, можно ожидать роста интенсивности ФЛ. При T > 40 К интенсивность ФЛ уменьшается за счет теплового рассеяния носителей и диссоциации экситонов.

1.2.7 *{113}*-центры

К излучению так называемых стержнеобразных *{113}*-дефектов относят линию ФЛ при ~ 1376 нм (0,9007 эВ) [46,52,82,84] (рисунок 18) (*R*-линия). Впервые эти дефекты были обнаружены в 70-х годах прошлого века, но закономерности их ФЛ до сих пор изучаются [85].



Рисунок 18 – Спектры ФЛ, снятые при 17 К, для образцов *n*-Si, имплантированных ионами Si⁺ с энергией 1,2 МэВ и дозами: 1·10¹² – 5·10¹³ см⁻², с последующим отжигом при 680 °C (1 час). На вставке приведено изображение ПЭМ для образца, облученного с дозой 5·10¹³ см⁻² [82]

{113}-дефекты представляют собой стержнеобразные скопления междоузельных атомов Si в плоскости {311} (рисунок 19) [85] – это можно формально представить себе как один монослой гексагонального Si [32].



Рисунок 19 – ПЭМ изображение *{113}*-дефекта с шириной ~ 5 нм, для образца Si, имплантированного ионами Si⁺ с дозой 10¹⁴ см⁻², после отжига при 750 °C [86]

Сравнение спектров ФЛ и результатов ПЭМ анализа показало, что основной вклад в ФЛ при 1376 нм дают дефекты размером более 5 нм [84].

Предполагается, что {113}-дефекты возникают вследствие агломерации более мелких дефектов междоузельного типа (*W*-, *S*- и *I*- дефектов) [46,52,57,82]. Дефекты типа {113} возникают при самоимплантации кремния и при облучении ионами кислорода [87,88,89], бора [90] или водорода [85] после отжига выше 680 °C. При температуре отжига T > 700 °C интенсивность *R*-линии уменьшается, а при 800 °C полностью исчезает и в спектрах начинает доминировать линии от *D*-центров [57,66].

Зависимость интенсивности ФЛ *R*-линии от времени отжига несколько отличается в различных работах. Это может быть обусловлено различными условиями отжига, но общие закономерности сохраняются. *R*-линия ФЛ наблюдается в спектрах при длительности отжига от 20 до 120 мин, но при длительности более 40-60 мин интенсивность начинает снижаться, а положение максимума сдвигается в коротковолновую сторону [84,88]. Методом ПЭМ было установлено, что при увеличении времени отжига количество дефектов *{113}* уменьшается, но их средний размер увеличивается, что свидетельствует о роли созревании по Оствальду [32]. Закономерности ФЛ *R*-линии при самоимплантации и при имплантации ионов кислорода в кремнии практически совпадают.

Температурное гашение интенсивности ФЛ *R*-линии начинается при температурах ~ 40 К (рисунок 20), хотя она может наблюдаться в спектрах вплоть до 130 К; энергия активации образования *R*-центров ≈ 26 мэВ [57,88,89]. Гашение интенсивности ФЛ, при увеличении температуры измерения, по мнению этих авторов происходит из-за деактивации возбужденного состояния *{113}*-центра и(или) из-за появления центров безызлучательной рекомбинации [89]. При росте температуры положение максимума интенсивности ФЛ *R*-линии сдвигается в длинноволновую сторону, а полуширина линии увеличивается. Сдвиг максимума ФЛ сопряжен с температурным уменьшением ширины запрещенной зоны кремния [89].



Рисунок 20 – Температурная зависимость положения максимума ФЛ *R*-линии (сплошной линией обозначена расчётная кривая) [89]

В диапазоне температур от 60 до 120 К интенсивность ФЛ *R*-линии монотонно растет с увеличением мощности накачки и практически не зависит от температуры измерения [88].

Используя электролюминесценцию *{113}* дефектов, в [91] удалось создать кремниевый светодиод. Главная проблема использования свечения от *{113}* дефектов для кремниевой фотоники заключается в том, что при используемых дозах имплантации происходит сильное нарушение кристалличности кремния. Кроме того, *{113}* дефекты проблематичны для электроники из-за вносимых потерь энергии [3,92].

1.2.8 *D*-центры

К излучению *D*-центров относят так называемую дислокационную люминесценцию (ДЛ). Обычно выделяют следующие низкотемпературные линии ДЛ – *D*₁ при 1535 нм (0,807 эВ), *D*₂ при 1424 нм (0,870 эВ), *D*₃ при 1306 нм (0,950 эВ) и *D*₄ при 1234 нм (0,99 эВ) [93,94] (рисунок 21).



Рисунок 21 – Спектры ФЛ Fz-Si до (1) и после облучения электронами (2) [95]

К линиям ФЛ линий D_3 и D_4 относят свечение прямолинейных сегментов 60-градусных дислокаций [93,95]. Природа линий ФЛ D_1 и D_2 до конца не изучена, поскольку их свойства сильно зависят от метода введения дислокаций [38]. Предполагается, что за люминесценцию могут быть ответственны либо сами дислокации, либо скопления точечных дефектов, локализованных вблизи дислокаций [44].

Остановимся на закономерностях ДЛ, полученной при ионной имплантации с последующим отжигом. Особенностью спектров ФЛ при введении дислокаций таким способом является то, что в спектрах ФЛ обычно отсутствуют линии *D*₃ и *D*₄ [94,95].

ДЛ в кремнии может быть получена при имплантации различных ионов, самоимплантации и электронном облучении [39,68,75,94,95,96]. При электронном облучении ДЛ линий D_1 и D_2 наблюдается даже в отсутствие постимплантационного отжига, но ее интенсивность растет при высокотемпературной термообработке. Это может быть связано с устранением центров безызлучательной рекомбинации и с ростом числа междоузельных атомов, декорирование дислокаций которыми, по мнению некоторых авторов, например [97], вызывает повышение интенсивности ФЛ.

При самоимплантации кремния существует минимальная доза облучения (> 10^{14} см⁻²) и минимальная температура отжига $T \sim 800$ °C, при которых наблюдаются линии D_1 и D_2 в спектрах ФЛ [57,66,83]. Для образцов кремния, облученных ионами Er⁺, была обнаружена зависимость возникновения ДЛ от атмосферы отжига [94]. Обнаружено, что при отжиге в окислительной хлорсодержащей атмосфере (XCA) в спектрах наблюдаются линии ДЛ D_1 и D_2 , а при отжиге в инертной атмосфере (Ar) в спектрах наблюдаются только линии, обусловленные ионами Er. Такое различие объясняется генерацией дефектов различного рода: при отжиге в XCA преобладают дефекты междоузельного типа, а в инертной – вакансионного. Это указывает на роль собственных междоузельных атомов кремния в формировании протяженных дефектов, ответственных за ДЛ.

По последним данным [83], ДЛ линии D_1 может наблюдаться вплоть до температуры измерения 270 К, но интенсивность этой линии монотонно снижается с температурой измерения. Однако, дополнительное облучение кремния ионами бора может приводить к образованию второго максимума на температурной зависимости линии D_1 при температуре ~ 70 К [98].

На базе ДЛ в кремнии удалось создать светодиоды, работающие при комнатной температуре [97]. Главной проблемой, ограничивающей практическое применение ДЛ, является то, что, как и в случае *{113}*-дефектов, дислокации могут влиять на параметры фотоэлектронного устройства, ухудшая его электрические характеристики [92].

Предложены некоторые способы повышения люминесцентных свойств кремния. Наиболее перспективным является способ, базирующийся на принципах инженерии дефектов. С помощью этого способа можно получать эффективную люминесценцию кремния в широком диапазоне длин волн с помощью традиционного метода микроэлектроники – ионной имплантации. Некоторые светоизлучающие дефекты в кремнии уже нашли практическое применение, например, их используют для создания криогенных светодиодов или в квантовых системах – для изучения возможности создания квантового суперкомпьютера. Но остались не решенными задачи, ограничивающие промышленное применение инженерии дефектов. К таким ограничениям можно отнести низкую термостабильность большинства дефектных центров, а также сильное температурное гашение люминесценции. Действительно, как следует из данного обзора, практически отсутствуют сведения о точечных светоизлучающих центрах в кремнии, которые бы одновременно сохранялись при актуальных для микроэлектроники температурах и в то же время не испытывали температурного гашения люминесценции до температур жидкого азота. Для протяженных дефектов, таких как *D*-центры, эти проблемы менее выражены. Однако внесение протяженных дефектов в оптоэлектронную схему создает проблему сильного изменения электрических параметров электронных схем.

1.3 Синтез и свойства гексагональных политипов кремния

Исследования, направленные на изучение способов синтеза и свойств гексагональных политипов кремния, активно проводятся в последее десятилетие. Это связано с перспективностью применения гетероструктур на их основе в кремниевой оптоэлектронике, фотовольтаике, эпитаксиальных технологиях и др. В данном разделе рассмотрены основные гексагональные политипы кремния, способы их получения, некоторые их свойства и результаты теоретических исследований по данному вопросу.

1.3.1 Политипия кремния

Кремний является элементом IV группы таблицы Менделеева и имеет четыре валентных электрона. Атомы ближайших соседей образуют правильные тетраэдры. Конфигурация атомных орбиталей в основном имеет sp³-гибридизацию. В природе кремний представляет собой кристаллическое вещество со структурой алмаза [99]. Однако, интенсивное изучение свойств кремния в 60-х годах прошлого века позволило установить, что, кроме стабильной (кубической) модификации, кремний имеет метастабильные политипы [100].

Политипизм позволяет варьировать физические свойства полупроводников. В частности, для гексагональных политипов кремния выполнены исследования электронных [101,102], оптических [103,104], электрических [105,106,107]и механических свойств [106,108,109,110], которые открывают перспективы создания на базе кремния устройств электроники, фотоники и фотовольтаики нового поколения.
Политипия (или «политипизм») – это формирование структур, построенных из кристаллографически идентичных плотноупакованных слоёв с разной последовательностью их укладки [111], что приводит к увеличению периодичности в направлении, перпендикулярном слоям. Параметры решетки у политипов в плоскости слоя неизменны, а в направлении, перпендикулярном слоям – различны, но кратны расстоянию между ближайшими слоями. В кремнии различные политипы гексагональной сингонии могут быть сформированы с сохранением тетраэдрической координации и различаться тем, каким образом плотно упакованые слои чередуются вдоль направления, перпендикулярного слоям (рисунок 22).



Рисунок 22 – Укладка атомных слоев в направлении [0001] для четырех различных политипов кремния, «С» - кубическая фаза, «Н» - гексагональная. Толстой черной линией показаны межатомные связи в плоскости (11-20), знаки «+» и «–» указывают ориентацию двойного атомного слоя [101]

Алмазная структура (3C-Si) характеризуется последовательностью упаковки двойных атомных слоев ...ABCABC... (разными буквами обозначаются слои атомов, проекции которых на плоскость, перпендикулярную оси <111>, сдвинуты друг относительно друга). При этом каждый слой находится между двумя слоями, обозначенными разными буквами. В «чисто гексагональном» политипе (2H-Si) любой слой находится между слоями, обозначенными одной и той же буквой. Если «кубический» слой обозначить через «*c*», а «гексагональный» через – «*h*», то упаковка слоев в структуре 3C обозначается ...*ccccc*..., а в структуре 2H – ...*hhhhh*...(этот вид упаковки принято называть упаковкой типа вюрцита по аналогии с вюрцитом ZnS). Ряд политипов Si характеризуется смешанным видом упаковки, обозначенным в виде периодических последовательностей букв *h* и *c* (вместо «*c*» часто употребляют «*k*»).

В таблице 5 приведены примеры обозначений для различных политипов кремния. В ней в первом столбце приведены обозначения политипов, во втором – соответствующие последовательности упаковки слоев (A, B, C), в третьем столбце – те же последовательности, но в обозначениях «*h*» и «*k*», причем индекс в этих обозначениях указывает на число периодов, укладывающихся в направлении гексагональной (или тригональной) оси в элементарной ячейке.

	Ramsdell notation	Stacking sequence	Jagodzinski notation	Hexagonality (%)	$\delta E_{\rm P} ({\rm mJ/m^2})$	
	3C	ABC	(<i>k</i>) ₃	0	0	0
	8H (8L) [18]	ABACBACB	(hhkkkkkk)	25	$\frac{1}{4}\delta_1 - \frac{1}{4}\delta_2$	6.9
	6 <i>H</i>	ABCACB	(hkk)2	33	$\frac{1}{3}\delta_1 - \frac{2}{3}\delta_2$	8.6
	15 <i>R</i>	АВСАСВСАВАСАВСВ	(hkkhk)₃	40	$\frac{2}{5}\delta_1 - \frac{4}{5}\delta_2$	10.3
-	4H	ABCB	(hk) ₂	50	$\frac{1}{2}\delta_1 - \delta_2$	12.8
	9 <i>R</i>	ABACACBCB	(hhk) ₃	67	$\frac{2}{3}\delta_1 - \frac{2}{3}\delta_2$	18.3
	2Н	AB	(<i>h</i>) ₂	100	δ_1	29.3

Таблица 5. Условные обозначения для некоторых политипов кремния и их энергии связи [112]

Степень гексагональности политипа (*H*) (4-й столбец таблица 5) определяют, как отношение числа слоев типа «*h*» к полному числу слоев для данного вида упаковки. В соответствии с этим определением для вюрцитоподобного политипа 2H-Si H = 1, а для алмазоподобного (3C-Si) H = 0; например, для политипа 9R-Si H = 2/3 = 0,67.

Вероятность образования той или иной фазы при различных технологиях синтеза зависит от энергетических параметров – энергии связи, энтальпии образования. В работе [112] были рассчитаны энергии связи для различных политипов кремния, используя подход, в котором рассматривается разница в энергии связи для различных последовательностей укладки. Для структур, отличающихся только последовательностью укладки, этот подход помогает интуитивно предсказать вероятность образования сложных кристаллических структур. Для расчетов энергии связи предполагалось, что расстояние между соседними слоями Si равно 0,31 нм. Расчеты энергии связи δE_p проводились по следующей формуле:

$$\delta E_{\rm p} = (N_{\rm h} \delta_1 - 2n_{\rm c} \delta_2) / N_{\rm total},\tag{1}$$

где $N_{\rm h}$ – число слоев типа «*h*», $N_{\rm total}$ – общее число слоев, δ_1 – разность энергии между кубическими (*c*) и гексагональными (*h*) слоями, а δ_2 - оптический выигрыш при возникновении дефектов упаковки. На рисунке 23(б) указаны энергии связи различных гексагональных модификаций кремния. Как видно, структура 2H-Si является наименее стабильной, а 3C-Si является наиболее стабильной. Наблюдается почти линейная зависимость между степенью

гексагональности и энергией связи. С помощью компьютерного моделирования было показано, что стабильность той или иной фазы зависит от количества монослоев политипа – с увеличением количества слоев растет стабильность («метастабильность») фазы [113].



Рисунок 23 – Порядок чередования слоев кубической и гексагональной упаковки для различных политипов Si (a), а также энергии связи для этих политипов (б) в зависимости от степени гексагональности [112]

При переходе от одной фазы к другой меняется и энергетическая структура [114,115]. Теоретически показано, что большинство гексагональных политипов кремния, как и 3C-Si, являются непрямозонными полупроводниками, но имеют значительные отличия в строении энергетических зон (рисунок 24) [101,102,105,110,113,114,116,117,118,119,120]. Зонная структура 3C-Si (рисунок 24a) имеет минимум в зоне проводимости вблизи высокосимметричной точки X и второй по величине минимум в точке L. При изменении кристаллической структуры с кубической на гексагональную симметрия вдоль направления [111] меняется (рисунок 24б). Запрещенная зона для структуры 2H-Si располагается между потолком валентной зоны с симметрией Г₅ и дном зоны проводимости с симметрией М₁. При этом, согласно данным [101,102,113,118,119], ее ширина зависит от метода расчёта и может меняться в пределах 0,80 - 1,10 эВ. Для других гексагональных политипов наблюдается похожая картина электронной структуры, причем выявлена тенденция уменьшения ширины запрещенной зоны с увеличением степени гексагональности [101,120,121].

Полученные расчетные результаты приближенно согласуются с экспериментальными данными, полученными методом катодолюминесценции (КЛ) для образцов, содержащих фазу 2H-Si. В работе [103] для нанопроволок со структурой вюрцита были получены спектры КЛ (рисунок 25) на которых наблюдалось два характерных пика при 1,5 эВ и 0,8 эВ в видимой и ближней-ИК областях спектра. Авторы отнесли их к прямому и непрямому переходу зонной структуры гексагонального кремния, соответственно. Кроме того, было отмечено, что излучательная эффективность нанопроволок со структурой вюрцита в 100 раз выше, чем для

кубического кремния. Измеренное значение энергии уровня с которого идет излучение, снятое с помощью спектров возбуждения вюрцитных нанопроволок, составляет величину 1,6 эВ, которая близка к значению прямого перехода в 2H-Si [122].



Рисунок 24 – Зонная структура кубического кремния, рассчитанная методом псевдопотенциала, [123] (a) и гексагонального кремния 2H-Si, а также его плотность состояний, рассчитанные методом DFT (б)

[118]



Рисунок 25 – Спектр КЛ для нанопроволок со структурой вюрцита в сравнении с КЛ кубического объемного кремния [103]

В литературе встречаются данные об обнаружении люминесценции фазы 2H-Si. При этом регистрируется только один из двух возможных пиков межзонных переходов, а именно – близкий к прямому переходу в кремнии типа вюрцит [122,124,125,126,127]. Данный эффект вызывает некоторые вопросы, поскольку наиболее вероятными являются непрямые переходы. Возможно, в действительности авторы наблюдали дефектную люминесценцию в кремнии, но данный факт нуждается в проверке [124,126].

Исследования, проведенные для политипа 9R-Si, обнаруженного в макропористом кремнии [128], позволили определить ширину его запрещенной зоны методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS). Значение ширины запрещенной зоны оказалось близким к ширине запрещенной зоны кубического кремния и равнялось 1,1 эВ. Минимум зоны проводимости оказался сдвинутым по волновому числу k в сторону потолка валентной зоны – от 0,6 до 5,6 нм⁻¹: это указывает на то, что необходима меньшая передача импульса от фонона для осуществления межзонного перехода, следовательно, возможно улучшение люминесцентных свойств этой фазы по сравнению с 3С-Si.

Получение объемных кристаллов гексагональных фаз затруднено, поэтому обычно образование гексагональных политипов происходит в матрице кубического кремния, то есть при образовании гетероперехода 3C-Si/2H-Si. Взаимное расположение энергетических зон компонентов такого гетероперехода было рассчитано в [113] (рисунок 26) и [129]. Полученный переход обладать повышенной фото-активностью благодаря может разделению фотовозбужденных носителей заряда, что открывает перспективы использования гексагональных политипов кремния в оптоэлектронике и фотовольтаике. Так, в недавней работе [107] продемонстрировано создание диода на *p-n* гетеропереходе, где в качестве *n*-типа использовалась фаза 2H-Si, а в качестве *p*-типа – 3C-Si.



Рисунок 26 Зонные структуры гетероперехода 3C-Si/2H-Si в зависимости от толщины области гексагонального слоя. Схематическое изображение сопряжения зон показано под каждым изображением энергетической зоны (не в масштабе) [113]

1.3.2 Методы синтеза гексагональных политипов кремния

Для синтеза гексагональных политипов кремния необходимо создание экстремальных условий, способствующих перестройке порядка плотноупакованных слоев [101,130]. Достижение таких условий зависит от используемого метода синтеза. Рассмотрим наиболее часто используемые методы получения гексагональных политипов.

Обнаружение формирования политипов кремния обычно достигается с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов, комбинационного рассеяния света или рентгеновской дифракции.

Механические и температурные воздействия

Поскольку кремний обладает множеством локальных минимумов свободной энергии в конфигурационном пространстве, может существовать большое количество его аллотропных модификаций, стабильных при различных давлениях и температурах [131,132,133]. Каждый из политипов обладает особыми свойствами, однако практический интерес представляют только те политипы, которые могут сохраняться при снятии экстремальных условий.

Гексагональные политипы кремния, стабильные при нормальных условиях, могут возникать в матрице кубического кремния при намеренном механическом воздействии, например, при вдавливании индентора [134,135,136], при высоких давлениях и под действием температурных факторов [126,130,137,138,139,140,141,142]. В одной из моделей предполагается [143], что возникновение гексагональных включений происходит за счет формирования большого количества дефектов двойникования. Одной из особенностей этой модели является гипотеза о том, что при приложении деформации область пересечения двойников стремится образовать другую последовательность упаковки, чтобы приспособиться к деформации этой области.

Структура Si, подвергнутого таким воздействиям, обычно представляет собой небольшие области, содержащие как кубическую, так и гексагональную (вюрцитную) фазы. Предполагается, что образование новой фазы зависит от деформации сдвига, времени воздействия и температуры – при вариации этих параметров соотношение двух модификаций Si может быть разным, а при определенных условиях гексагональная форма даже может преобладать. Однако, со временем хранения образцов или при последующем отжиге полученные гексагональные включения переходят В кубическую фазу [131,140]. Термостабильность гексагональных политипов отличается от политипа к политипу и варьируется в пределах от комнатной температуры до ~ 750 °C [136].

При воздействии индентора на пластины кремния могут возникать различные фазы кремния; при больших давлениях на индентор кремний может перейти в металлическую фазу, а при еще больших – в аморфную [134]. На рисунке 27 представлена зависимость образования той или иной фазы кремния в зависимости от приложенного давления. В работе [135] авторы

выявили зависимость образования фазы 2H-Si от температуры подложки при вдавливании индентора.

1. При высоких температурах (T > 700 °C) напряжение достаточно для генерации дислокаций, и они быстро распространяются, при этом напряжение снимается за счет релаксации, не успев достичь значения, достаточного для генерации гексагональной фазы.

2. В промежуточном температурном диапазоне (350 – 700 °C) происходит генерация дислокаций, скольжение которых затруднено, что повышает вероятность релаксации за счет образования гексагональной фазы.

3. При еще более низких температурах (*T* < 350 °C) напряжение быстро снимается за счет образования трещин, что делает образование новой фазы маловероятным.



Рисунок 27 – Схема фазовых превращений в кремнии, происходящих при вдавливании индентора и последующей термообработке [134]

Синтез при росте плёнок кремния

Включения гексагонального кремния часто наблюдаются в матрице различных материалов при росте пленок [124,125,144] и последующем отжиге [145,146,147]. Предполагается, что при росте таких плёнок кристаллический кремний подвергается воздействию механических напряжений, которые могут возникать за счет непрерывной бомбардировки ионами, содержащимися в плазме, при плазменном осаждении, либо за счет избыточной поверхностной энергии, вызванной размерным эффектом при образовании островков Si, либо при вариации условий синтеза – температуры, скорости роста и морфологии поверхности подложки. Наличие таких напряжений способствует образованию дефектов упаковки и двойников, которые при большой их плотности могут создавать различные гексагональные политипы кремния [144].

Существенную роль может играть матрица, в которой находятся кристаллиты новой фазы. Показано, что пленка стабилизирует фазу, так как после травления содержание

гексагональных включений резко уменьшается [124]. Также существенную роль в образовании гексагональных политипов играет скорость, температура роста и последующего отжига пленки [125,144]. При отжиге гексагональная фаза может сохраняться вплоть до T = 1000 °C, а ее исчезновение при более высоких температурах может быть связано с разрастанием областей 3C-Si [144]. Помимо «чисто гексагональной» (вюрцитной) фазы могут образовываться и другие политипы, обладающие меньшей гексагональностью. Например, при газофазном осаждении поликремния на подложках SiO₂/Si могут образовываться кристаллиты разного размера и с разным содержанием гексагональных фаз [144]. Картины дифракции для таких образцов представлены на рисунке 28.

В случае осаждения аморфного кремния последующий лазерный отжиг может также приводить к зарождению кристаллитов гексагональных политипов. В этом случае зарождение фазы происходит в процессе «взрывной» рекристаллизации – под действием механических напряжений [145,146,147,148,149].



Рисунок 28 – Дифракционные картины гексагональных политипов кремния, образованных при осаждении поликремния [144]

Синтез при эпитаксиальном росте пленок кремния методом МЛЭ

Образование гексагонального кремния наблюдалось при гетерогенном эпитаксиальном росте, например, при росте кремния на сапфире [150]. Предполагается, что из-за различия параметров решетки кремния и сапфира на границе раздела возникают напряжения, под действием которых возникает большое количество микродвойников и дефектов упаковки (рисунок 29). При достаточно большой плотности таких дефектов в эпитаксиально осажденном слое кремния они следуют один за другим, образуя пачки. В этом случае кубическая кремниевая кристаллическая решетка может превратиться в гексагональную. В работе [150] методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено формирование фазы 9R-Si [150]. Сообщается, что объемная доля этого политипа вблизи гетерограницы может составлять до 50%. Исследования авторов [150] показали, что области, содержащие гексагональную фазу, меньше подвержены окислению. Это может быть связано с тем, что в структуре 9R-Si меньше октаэдрических пустот, поэтому диффузия кислорода происходит

медленнее. Данный факт показывает, что приборы на основе гексагональных политипов кремния могут обладать меньшей деградацией приборного слоя.



Рисунок 29 – Массив дефектов двойникования, образующий политип кремния 9R-Si (a), и дифракционная картина области скопления таких дефектов (б) [150]

Гексагональный кремний получают также методом МЛЭ на подложках 3С-Si. Для этого создают промежуточные «буферные» слои. Например, в [151,152] кремний осаждался на подложку Si с ориентацией поверхности (111), покрытую тонким слоем бора, нанесенного при повышенных температурах. При этом, за счет напряжений, вносимых присутствием бора, происходит рост слоев кремния, отличных от алмазоподобных. Методом ПЭМ было получено изображение, на котором видно, что вблизи границы между слоем и подложкой расположены дефекты упаковки, а на картине дифракции, кроме рефлексов кубического кремния, присутствуют дополнительные рефлексы, расположенные на расстоянии 1/3 от основных. Появление этих рефлексов авторы объясняют дефектами упаковки, идущими параллельно плоскости Si (111), что указывает на образование включений гексагональной фазы кремния. Гексагональная фаза кремния возникает при перестройке плотноупакованных плоскостей (111), при этом образование гексагональных слоев происходит практически параллельно поверхности.

Гексагональная структура кремния может быть получена также при гетероэпитаксиальном росте. При росте кремниевых слоев на материале с гексагональной структурой, например, на подложках InP, кремний повторяет его кристаллическую решетку [153,154].

Синтез при росте нанопроволок

Наиболее часто встречающимся в литературе способом получения гексагональных политипов кремния является рост кремниевых нанопроволок [103,155,156,157,158,159,160].

Обычно нанопроволоки кремния получают методом «пар - жидкость - твердое тело» (ПЖТ) при газофазном осаждении с использованием различных металлических катализаторов. В этом случае наиболее часто наблюдается политипы 2H-Si [122,155] и 9R-Si [159,161], но встречаются и более редкие политипы (рисунок 30) [112162].



Рисунок 30 – Снимок высокого разрешения ПЭМ нанопролки с ориентацией (112), содержащей политипы 3С, 9R и 27Т (обозначены стрелками), дифракционная картина данной области показана на вставке. Масштабный отрезок – 5 нм [162]

Образование нанопроволок с гексагональной структурой может быть связано с большим напряжением, которое возникает на стадии зарождения [163]. Происхождение этого напряжения объясняют большой кривизной поверхности проволок. За счет изменения направления роста нанопроволок от (111) к (112) происходит упорядоченное формирование системы плоских дефектов, образующих гексагональные политипы. Кроме того, на процесс образования политипов влияет скорость роста нанопроволок [103]: при малой скорости дефекты упаковки мигрируют к поверхности и аннигилируют, тогда вероятность образования кубической фазы намного больше, и, напротив, при большой скорости роста нанопроволоки преимущественно имеют гексагональную структуру [112]. Температура роста нанопроволок также играет существенную роль [122,160,162]. Еще одним фактором, влияющим на формирование гексагональных политипов, является легирующая примесь [103,122,164]. В [122] выявлено, что нанопроволоки без примеси растут со структурой вюрцита, а легированные бором содержат, помимо гексагональной фазы, небольшой процент кубической фазы. Авторы связывают влияние бора со снятием напряжений при образовании протяженных дефектов. Нанопроволоки, легированные фосфором, имеют, в подавляющем большинстве, структуру алмаза. Теоретические расчеты влияния примеси на рост вюрцитной фазы подтвердили тот факт, что для нанопроволок *p*-типа вероятность образования фазы 2H-Si выше [164].

Проверка на температурную стабильность гексагональных нанопроволок показала, что они могут сохранять свою структуру вплоть до 900 °C [112,165]. Однако, в некоторых работах

отмечается [122,160], что гексагональные политипы часто оказываются не стабильными и самопроизвольно переходят в кубическую фазу.

Химические методы синтеза гексагональных фаз

При реакции кремния с различными реагентами могут возникать гексагональные политипы кремния [128,131,156]. На рисунке 31а представлена картина ПЭМ, на которой показана микроструктура 3D макропористой фазы 9R-Si, полученной в реакции SiO₂ с Mg [128]. Четко видна макропористая структура с диаметром пор от 100 до 300 нм. На снимоке ПЭМ высокого разрешения (ВРПЭМ) (рисунок 31b) виден порядок укладки атомных слоев в политипе 9R-Si. На вставке к рисунок 31b приведена дифракционная картина, полученная Фурье-преобразованием выбранной области, на которой помимо рефлексов, характерных для кубического кремния наблюдаются дополнительные рефлексы между (000) и (009) отражениями 3C-Si. Дополнительные рефлексы соответствуют структуре политипа 9R-Si с ориентацией [001]_{9R} || (111)_{Si}.



Рисунок 31 – Снимок ПЭМ для макропористой структуры (a), снимок ВРПЭМ, на котором видна укладка атомных слоев политипа 9R-Si (b), на вставках – картина Фурье-преобразования и модель укладки атомных слоев [128]

1.3.3 Формирование гексагональных фаз при ионном облучении

Поскольку настоящая работа посвящена исследованиям образования и свойств гексагонального кремния, полученного *методом ионной имплантации*, следует остановиться на этом вопросе более детально.

Метод ионной имплантации является традиционным в линейке производства интегральных схем, то есть он полностью совместим с современной микроэлектроникой.

Образование гексагональных политипов при ионной имплантации происходит в процессе твердофазной эпитаксии (ТЭ) при рекристаллизации аморфизованного слоя. Процесс ТЭ часто сопровождается образованием дефектов упаковки и двойников. Такие дефекты могут хаотично располагаться в рекристаллизованном слое, но когда изменение последовательности укладки является упорядоченным, могут образовываться включения различных политипов кремния [161,166]. В работе [167] указано, что отличить фазу 9R-Si от наложения дефектов упаковки можно сравнивая интенсивности дополнительных рефлексов, находящихся на расстоянии от центрального пятна на 1/3 и 2/3 расстояния для рефлекса (111) 3C-Si: в случае дефектов упаковки эти рефлексы имеют разные интенсивности, тогда как для фазы 9R-Si их интенсивности одинаковы [197].

В случае ТЭ наиболее часто встречающими политипами кремния являются 2H-Si и 9R-Si [166,168]. Так, если последовательность укладки двойных атомных слоев меняется с «ABCABCABC» на «ABABABAB», то формируется четырехслойное включение фазы 2H-Si, а если на «ABCBCABAB», то образуется однослойная 9R-Si фаза.

Обнаружение гексагональных политипов кремния при рекристаллизации фиксировалось относительно редко, поэтому некоторые авторы называют их включениями дефектов упаковки или формированием «последовательности двойников», не придавая особого значения их периодической укладке [169,170,171]. Поэтому некоторые закономерности, найденные при образовании дефектов упаковки в процессе ТЭ, могут быть справедливы и для образования гексагональных политипов Si. Рассмотрим особенности процесса ТЭ и причины возникновения рассматриваемых дефектов во время рекристаллизации.

Понятие твердофазной эпитаксии

При облучении кремния с критическими дозами происходит аморфизация облученного слоя. В процессе постимплантационного отжига имеет место рекристаллизация этого слоя от границы с кристаллической подложкой. При этом рекристаллизованный слой имеет ту же ориентацию поверхности, что и подложка. Такой процесс называется твердофазной эпитаксией [166,172].

Если рассматривать процесс ТЭ по аналогии с жидкофазной эпитаксией, то на атомарном уровне ТЭ будет происходить по следующему сценарию: 1) зарождение островка критического размера; 2) распространение границ островка в плоскости границы роста; 3) зарождение нового островка на поверхности исходного, как только он достигнет достаточно больших размеров.

В идеальном случае аморфизованный слой после рекристаллизации превращается в совершенный кристалл. Но на практике ТЭ сопровождается образованием различных дефектов.

Структурное совершенство рекристаллизованных слоев в процессе ТЭ зависит от многих факторов: ориентации подложки Si, содержания примеси, параметров отжига, приложенных дополнительных напряжений и др.

Стоит также отметить, что механические свойства аморфного кремния (*a*-Si) отличаются от таковых для кристаллического Si. В частности, модуль Юнга *a*-Si вдвое меньше, чем для кристаллического. Кроме того, при высоких температурах отжига *a*-Si может испытывать вязкое течение. Таким образом, на границе раздела аморфного и кристаллического слоя могут возникать различные неровности, связанные с локальными напряжениями [173].

Рассмотрим некоторые факторы, влияющие на скорость ТЭ и совершенство рекристаллизованных слоев.

Зависимость от параметров имплантации

При увеличении энергии, уменьшении атомной массы ионов или имплантации при температурах выше азотных, увеличивается шероховатость границы раздела кристаллического и аморфного слоя, что приводит к менее резкой границе раздела при рекристаллизации и большей плотности дефектов в рекристаллизованном слое [166,174].

Когда шероховатость границы раздела *a*-Si с подложкой слишком велика, возникает ситуация, когда мелкие кристаллиты оказываются в окружении аморфной матрицы. В этом случае кристаллиты могут служить своеобразной «подложкой» для рекристаллизации аморфного слоя при отжиге. Когда граница роста от такого кристаллита встречается с границей роста от нижележащего сплошного монокристалла, может образоваться дефект, чаще всего типа двойника [175].

При температурах имплантации выше комнатной («горячая» имплантация) увеличивается пороговая доза для аморфизации, и выше критического значения температуры переход от кристаллического состояния к аморфному становится невозможным [176]. При «горячей» имплантации может возникать большое количеств протяженных дефектов, двойников, а также включений гексагонального кремния, образование которых зависит от дозы и температуры имплантации. В работе [176] при имплантации в кремний ионов Kr⁺ была выявлена зависимость формирования гексагональных включений Si от этих параметров (рисунок 32).

Образование гексагональных политипов также было обнаружено при имплантации ионов As⁺ [135], P⁺ [175] и Ar⁺ [177]с высокими дозами и плотностями тока. В этих случаях нагрев подложки не контролировался и температура подложки могла достигнуть критических значений, при которых происходит рекристаллизация аморфного слоя. В этом случае

образование гексагональных политипов кремния связывается авторами с напряжениями, присутствующими в облученном слое.



Рисунок 32 – Диаграмма зависимости формирования гексагонального кремния при горячей имплантации ионов Kr⁺ от дозы ионов и температуры имплантации [176]

Влияние постимплантационного отжига

Скорость рекристаллизации аморфного слоя кремния сильно зависит от температуры и имеет классический Аррениусовский вид [173]:

$$v = v_0 \exp\left(-\Delta G^*/kT\right),\tag{2}$$

где v_0 – не зависящий от температуры коэффициент, ΔG^* – энергия активации роста, $k = 8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К – больцмановская константа, T – температура. Например, согласно расчетам, для кремния с ориентацией поверхности (100) скорость рекристаллизации растет от 0,01 до 1000 нм в секунду, то есть на пять порядков, в интервале температур 500 – 800 °C [172].

Обычно для рекристаллизации аморфного слоя кремния используют температуры около 500 - 600 °C и времена от 30 мин до десятков часов (рисунок 33).

Образование дефектов упаковки и гексагональных включений Si в рексриталлизованном слое слабо зависит от температуры рекристаллизации. Но некоторые особенности были выделены. При высоких температурах отжига (более 600 °C) наблюдается увеличение размеров и плотности двойников и включений гексагональных фаз Si [170]. При длительных отжигах при температуре $T \ge 700$ °C происходит исчезновение гексагональных политипов вследствие их метастабильности [176].



Рисунок 33 – Зависимость толщины рекристаллизованного слоя образца Si (111) от времени отжига для трех различных температур [178]

Влияние ориентации поверхности

Скорость процесса ТЭ, морфология и совершенство рекресталлизованного слоя сильно зависят от ориентации поверхности исходного кристалла кремния [175,178]. Показано [178], что для образцов с ориентацией поверхности (100) скорость рекристаллизации примерно в 25 больше, чем для образцов с ориентацией (111). При этом наблюдается монотонная зависимость снижения скорости рекристаллизации от угла α между вектором нормали к поверхности и направлением [001] до α = 55 ° с последующим подъемом (рисунок 34).



Рисунок 34 – Зависимость скорости рекресталлизации аморфного кремния при температуре 550 °C от ориентации поверхности исходной подложки Si [178]

Выявлено, что в случае использования подложек с ориентацией (100), когда исходная подложка не имеет большой концентрации примеси, рекристаллизованый слой практически не содержит дефектов, лишь в случае, когда граница между аморфным слоем и подложкой имеет

большую шероховатость происходит образование «шпильных» дислокаций. Но для образов Si с ориентацией (111) или близких к ней, например, (112), на границе раздела монокристалла и рекристаллизованного слоя наблюдается большое количество остаточных дефектов – стержнеобразных дефектов, двойников, дефектов упаковки, включений новой фазы и др [175,178]. Кроме того, для ориентации (111) наблюдается немонотонная зависимость скорости рекристаллизации от времени отжига [178]. Начальная стадия роста проходит медленнее, чем последующая, на которой преобладает образование двойников, наклоненных к поверхности. Ориентация (511) является наиболее быстрым направлением роста, что, возможно, и является причиной излома на кривой скорости роста рекристаллизации (рисунок 34).

В [166] рассмотрен механизм рекристаллизации аморфного слоя для случая ориентации поверхности исходной подложки (111) (рисунок 35). При рекристаллизации на границе аморфного и кристаллизованного слоя происходит перенос атомов из нерегулярных положений в аморфной фазе в регулярные положения (в узлах решетки) кристаллического слоя. Такой переход возможен, если по крайней мере два ближайших атома на границе раздела уже находятся в регулярных кристаллических положениях. В направлении (111) на границе раздела присутствуют атомы только с одной не использованной связью, что приводит к неоднородной границе раздела, вследствие этого формируются дефекты упаковки.



Рисунок 35 – Схематическое изображение последовательности укладки пар атомов для ориентаций – (001), (011) и (111) [166]

Влияние примесей

Присутствие электрически активных примесей, например, P, B, As и др. в аморфном слое приводит к увеличению скорости роста при ТЭ и не вносит большого количества дефектов [173,179], тогда как наличие нелегирующих (нейтральных) примесей в достаточном количестве ведет к образованию дефектов упаковки [174]. Наличие таких примесей вносит напряжения, возникающие в процессе рекристаллизации, а образование дефектов способствует снятию таких напряжений [166].

Для Si с ориентацией поверхности (100) показано, что рекристаллизованные слои являются бездефектными до определенной критической концентрации примеси, по достижению которой могут возникать двойники типа (111) [174]. Это может происходить вследствие образования преципитатов примеси, приводящего к неоднородности границы роста аморфного и кристаллического слоев.

Присутствие в аморфном слое высоких концентраций *кислорода* оказывает влияние на совершенство рекристаллизованного слоя, так как наличие примесей с сильным сродством к кислороду (например, С или N) способствует нарушению укладки двойных атомных слоев: велика вероятность образования связей Si-O-Si [166,174]. Кроме того, присутствие таких примесей, как углерод, азот или кислород, приводит к существенному снижению скорости рекристаллизации аморфного слоя [166,180]. При этом скорость рекристаллизации ниже там, где находится максимум распределения примеси [180]. Методом ПЭМ было показано, что в максимуме распределения имплантированной примеси углерода в рекристаллизованом слое кремния наблюдается образование скопления дефектов упаковки. Это связывается авторами [166] с действием механических напряжений, возникших вследствие разницы атомных радиусов кремния и углерода [166]. Наличие примесей О, N, C практически неизбежно, поскольку они могут проникать в кремний, например, при имплантации через маски, такие как SiO₂ или Si₃N₄ [180] или фоторезисты.

В случае имплантации в аморфный слой ионов инертных газов скорость рекристаллизации может снижаться более чем в 15 раз по сравнению со случаем «чистого» кремния, что наблюдалось при имплантации ионов Kr⁺. Это может свидетельствовать об образовании дефектов упаковки, из-за выхода ионов инертного газа из образца при отжиге с образованием пузырей [180]. При «горячей» имплантации ионов Kr⁺ методом ПЭМ наблюдалось формирование гексагональных политипов Si в определенном интервале доз и температур [176].

Образование дефектов упаковки, двойников и гексагональных фаз кремния наблюдались при имплантации более «тяжёлых» ионов, как Ge⁺ и Au⁺ в Si с ориентацией (100) [166,171]. При имплантации ионов Ag⁺ отмечается образование гексагонального политипа 9R-Si [168].

Рассмотрев различные методы синтеза гексагональных модификаций кремния, можно сделать вывод, что большинство методов являются плохо совместимыми с традиционной технологией микроэлектроники. Кроме того, показано, что в некоторых случаях гексагональная фаза оказывается нестабильной и исчезает через некоторое время хранения или при воздействии термического отжига. Метод ионной имплантации в сравнении с другими методами синтеза является наиболее перспективным, так как он является традиционным в

технологии производства электронных устройств. Однако, остаются нерешенные вопросы – как контролируемо изготовлять сплошные слои гексагональной фазы, как получать светоизлучающие структуры на основе гетерофазных переходов на основе кремния, каков механизм образования гексагонального кремния и какова роль радиационных повреждений и напряжений при этом и ряд других. Во многих случаях образование гексагональных фаз наблюдалось, но оставались не вполне известными условия, которые при этом необходимы для получения воспроизводимых результатов.

В то же время, обзор литературы, посвященный гексагональным политипам кремния, показывает, что синтез и исследование гексагональных фаз кремния является актуальным направлением, так как это позволит получать гетероструктуры на основе таких фаз, которые могут быть применены в устройствах оптоэлектроники, фотовольтаики и в эпитаксиальных технологиях. Особенно актуально синтезировать включения Si методом ионной имплантации.

Выводы по главе 1

Повышение люминесцентных свойств кремния является одной из острых проблем современной электроники. Проведено большое количество исследований с применением различных методов, ориентированных на решение этой непростой задачи. Среди таких методов можно заслуженно выделить метод ионной имплантации, поскольку именно с помощью него можно наиболее эффективно с физической и экономической точек зрения производить модификацию свойств кремния. С применением ионной имплантации были синтезированы светоизлучающие дефекты внутри кремниевых подложек, излучение которых охватывает широкий диапазон длин волн.

Для нас наибольший интерес в связи с полученными в работе экспериментальными данными представляют излучающие комплексы типа «*W*», возникающие при ионной имплантации. Это точечные дефекты, которые обладают относительно интенивной ФЛ в ИКобласти спектра. Спектральное положение линии излучения *W*-центров – при 1218 нм свидетельствует о том, что уровень этих дефектов находится ниже непрямой запрещенной зоны кремния, но выше фононной зоны SiO₂, что является большим преимуществом для использования *W*-центров в монолитных оптоэлектронных схемах. На базе *W*-центров уже спроектированы и протестированы прототипы криогенных оптоэлектронных интегральных схем и элементов квантовой фотоники. Однако, остались нерешенными проблемы, ограничивающие промышленное применение таких центров – низкая термостабильность и сильное температурное гашение люминесценции, которые являются основными их недостатками. Поэтому на сегодняшний день актуальным является поиск путей преодоления этих недостатков.

Еще одним трендом современных исследований в области инженерии дефектов является создание различных метастабильных фаз кремния. Предполагается, что некоторые из них благодаря изменению их зонной и кристаллической структуры по сравнению с обычным кубическим кремнием, позволят создавать гетеропереходы на базе кремния, которые могут быть использованы для создания приборов оптоэлектроники, а также в эпитаксиальных технологиях – в качестве буферных слоев на кремнии. Уже достигнуты некоторые результаты получения гексагональных политипов с помощью метода ионной имплантации. Однако, детального и систематического исследования условий получения таких структур еще не было выполнено. Остается не вполне ясными и механизм образования гексагональных политипов в процессе ионной имплантации, и факторы, влияющие на их формирование, структурные и оптические свойства. В связи с этим возникает фундаментальная задача выполнения такого исследования.

ГЛАВА 2. Методы исследования

2.1. Подготовка экспериментальных образцов

В качестве исходных образцов использовались пластины монокристаллического кремния, выращенные методом Чохральского. Используемые коммерческие марки:

1) КЭФ (кремний электронный, легированный фосфором) с разным удельным сопротивлением – 0,005, 4,5 и 15 Ом·см и ориентацией поверхности (100), а также с удельным сопротивлением 25 Ом·см и ориентацией (112);

2) КДБ (кремний дырочный, легированный бором) с удельным сопротивлением 1 и 20 Ом см и ориентациями поверхности (111) и (100), соответственно. (Методом рентгеновской дифракции была установлена разорентация подложки (111) на 4 ° относительно нормали к поверхности).

Концентрация легирующей примеси определялась с помощью графиков Ирвина и составляла ~ 10^{19} , 10^{15} , $2 \cdot 10^{14}$ и 10^{14} см⁻³ для КЭФ-0,005, 4,5, 15 и 25, соответственно; ~ $3 \cdot 10^{15}$ и $5 \cdot 10^{14}$ см⁻³ для КДБ-1 и КДБ-20, соответственно.

Структуры SiO₂/Si формировались путем термического окисления подложек кремния в трубчатой печи в потоке кислорода (чистота газа в баллоне – 99,9995) при температуре 1100 °C. Перед окислением образцы обезжиривались путем кипячения в ацетоне. Время окисления варьировалось в зависимости от необходимой толщины плёнки SiO₂ (на рисунке 36 представлена найденная зависимость толщины плёнки SiO₂ от времени окисления для КЭФ-4,5 с ориентацией (100)). Толщины плёнок варьировались в диапазоне от 50 до 220 нм и контролировались методом эллипсометрии, точность которого составляет ~ 4 нм.



Рисунок 36 – Зависимость толщины термической плёнки SiO₂ от времени окисления для образца Si КЭФ-4,5 с ориентацией поверхности (100)

В общем случае скорость окисления кремния зависит от ориентации поверхности подложки и содержащейся в ней примеси [181]. При используемой нами температуре окисления зависимость от ориентации поверхности выражена слабо (рисунок 37). Для образцов, содержащих примесь фосфора, при температурах выше 1100 °C присутствие фосфора практически не вносит изменений в скорость окисления. Согласно [181], при окислении образцов, легированных фосфором, атомы P не переносятся в окисленный слой, а скапливаются в кремнии на границе с SiO₂. Несколько другая ситуация реализуется для образцов, легированных бором: даже при высоких температурах присутствие бора ускоряет окисление Si, и, в отличие от фосфора, атомы бора проникают в SiO₂, вызывая ослабление химической связи в нем. Все эти факторы учитывались при планировании экспериментов.

Для удаления оксида кремния использовалась плавиковая кислота – водный раствор фтороводорода (HF).



Рисунок 37 – Зависимость толщины оксидной плёнки при окислении подложек кремния во влажном кислороде от времени окисления при разных температурах и ориентаций подложки Si [181]

Помимо плёнок SiO₂, полученных методом термического окисления, в работе использовались плёнки Al₂O₃, Si₃N₄ и SiO₂, синтезированные методом магнетронного осаждения. Напыление пленок производилось на подложки КЭФ-4,5 с ориентацией поверхности (100) на коммерческой установке для магнетронного осаждения MagSput 3G 2 при нагреве подложки до 300 °C. Перед напылением образцы проходили химическую обработку и процедуру плазменного реактивного травления на установке RIE-300PC. Толщина плёнок составляла ~ 100 нм.

Метод магнетронного распыления основан на распылении мишени материала путем бомбардировки ионами рабочего газа (в нашем случае ионами Ar и O), образующимися в

плазме тлеющего разряда, возникающего в скрещенных электрическом и магнитном полях [182]. К преимуществам метода магнетронного распыления можно отнести высокую скорость распыления, простоту автоматизации и однородность на поверхностях больших площадей, а также возможность наносить покрытия на чувствительные к нагреву подложки [183]. Однако, для магнетронных плёнок адгезия слабее по сравнению с пленками, полученным термическим окислением. Кроме того, в процессе магнетронного осаждения могут вноситься неконтролируемые примеси, практически всегда присутствующие в камере.

2.2. Ионное облучение

Для компьютерного расчета профилей распределения внедряемых в мишень ионов, а также дефектов в облученных слоях использовалась программа SRIM-2013 (SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter) [184]. SRIM представляет собой набор пакетов программного обеспечения, которые рассчитывают характеристики переноса ионов в веществе. В программе SRIM реализуется метод Монте-Карло.

Все необходимые для расчета параметры (материал мишени, тип внедряемых ионов, его энергия и др.) вводятся в начальное диалоговое окно программы. Пример задания параметров расчёта приведен на рисунке 38.



Рисунок 38 – Пример начального диалогового окна программы SRIM

Программа SRIM позволяет рассчитывать следующие необходимые для настоящей работы параметры:

- профили распределения внедренных ионов;
- профили распределения и число прошедших через слой покрытия ионов и их энергии;
- профили распределения вакансий и междоузельных атомов.

Поскольку в настоящей работе проводилась ионная имплантация в систему SiO₂/Si в условиях, когда средний проецированный пробег ионов был меньше толщины пленки, то важным параметром при расчетах процессов в подложке являлось количество испытаний, необходимое для получения достаточно точной информации. При слишком малом числе испытаний не достигается хорошая статистика, в частности, для количества долетевших до подложки через слой SiO₂ ионов при данной дозе и для концентрации образованных в подложке вакансий. Однако, большое число испытаний требует нереального большого времени расчета для доступных нам компьютеров.

В настоящей работе для ионного облучения экспериментальных образцов использовался отечественный (home-made) имплантер ИЛУ-200, разработанный в ГИФТИ. Облучение производилось по нормали к поверхности образца при комнатной температуре. Перед процедурой ионной имплантации образцы обезжиривались путем кипячения в ацетоне. В каждом конкретном случае использовались разные параметры облучения:

1) Облучение ионами Ga^+ и N^+ . Поскольку первоначальной задачей (до начала данной работы) являлось ионно-лучевое формирование включений GaN в кремнии и матрице SiO₂, подготовка образцов предусматривала вариацию порядка имплантации ионов Ga и N, выбор энергий, доз ионов Ga⁺ + N⁺, температур постимплантационного отжига. Общая схема получения экспериментальных образцов приведена на рисунке 39.



Рисунок 39 – Схема проведения эксперимента по синтезу структур на основе нанокристаллов GaN

Для синтеза нанокристаллов GaN было целесообразно выбирать такие дозы и энергии ионов, чтобы профили их концентрации перекрывались, а сами концентрации были не ниже той, при которой объемная доля синтезированных нанокристаллов в имплантационном слое составляет 10-30%. Для обеспечения этого условия производятся расчеты профилей концентрации внедренных ионов с использованием программы SRIM [184]. В нашем случае

при выборе энергий ионов мы были ограничены возможностями имеющегося имплантера ИЛУ-200, позволяющего получать сепарированный пучок ионов Ga⁺ с энергией не выше 80 кэВ. Согласно расчетам по программе SRIM, чтобы обеспечить приблизительное совмещение профилей Ga⁺ и N₂⁺, при энергии Ga⁺ E = 80 кэВ энергия N₂⁺ должна составлять 40 кэВ (облучение ионами N₂⁺ вместо N₁⁺ производится с целью снижения времени набора дозы азота; при этом каждый ион N₂⁺, диссоциируя уже при первом столкновении с атомами мишени, дает два иона с вдвое меньшей энергией). Дозы ионов Ga⁺ и N₂⁺ составляли 5·10¹⁶ см⁻² и 2,5·10¹⁶ см⁻², соответственно.

Порядок облучения в общем случае влияет на состояние дефектной системы в процессе имплантации. Так, если имплантировать вначале ионы Ga^+ , то при дозе~ 10^{14} см⁻² произойдет аморфизация [185], а с ростом дозы возможна рекристаллизация (эффект больших доз), приводящая к формированию кристаллического, но сильно дефектного слоя, что окажет влияние на поведение Ga и N при последующей имплантации N⁺. При обратном порядке имплантации азот образует включения нитрида кремния, и при последующей имплантации Ga⁺ состояние матрицы будет иное, чем в предыдущем случае.

На процессы синтеза также оказывают влияние температура отжига и структурное состояние матрицы. Заранее не известна оптимальная температура (и длительность) отжига. Однако, известно, что в кремнии для отжига большинства радиационных дефектов за время ~ 30 мин достаточна температура 800 – 900 °C [185,186]. Эти температуры и время отжига были взяты в качестве стартовых режимов.

Условия ионного синтеза можно регулировать также путем введения операции промежуточного отжига после первой имплантации. В этом случае вторая имплантация будет проведена в менее дефектную матрицу, чем в отсутствие промежуточного отжига, что также влияет на характер процессов синтеза.

Кроме двойной имплантации галлия и азота, для некоторых образцов предварительно проводилась имплантация ионов N_2^+ с энергией 20 кэВ и дозой $1,3\cdot10^{17}$ см⁻² с последующим отжигом при температуре 1100°С (30 мин) с целью образования слоя SiN_x, предотвращающего выход (аут-диффузию) внедренного галлия из образца при отжиге [187].

2) Облучение ионами Kr^+ . Ионы криптона были выбраны из следующих соображений: во-первых, атомы инертного газа не образуют химических связей, во-вторых, атомная масса и радиус атомов Kr достаточно велики (сравнимы с таковыми для атомов Ga) и при внедрении в плёнку вызывают сильное растяжение матрицы, что приведет к высокому уровню механических напряжений, благоприятно влияющих на процессы синтеза фазы 9R-Si. Облучение ионами Kr⁺ проводилось с энергией 80 кэВ с вариацией дозы от 5·10¹⁵ до 1·10¹⁷ см⁻².

Постимплантационный отжиг производил в трубчатой печи при температурах $T_{\text{отж}} = 300$ - 850 °C в потоке азота (чистота газа в баллоне - 99,9995) с вариацией времени отжига torm = 5 -120 мин при температуре 800 °C. Минимальное время отжига определялось инерциальностью используемой печки и определялось по показанию термопары, спай которой размещался в непосредственной близости от образца. Установлено, что стабильная температура образца устанавливается с точностью до ± 10 °C приблизительно за 15 мин при температуре 800 °C. Использование печного (furnace annealing – FA) отжига, вместо распространенного в имплантационной технологии быстрого термического отжига (rapid thermal annealing – RTA) связано и с тем, что для RTA характерна низкая воспроизводимость параметров подвергнутых отжигу систем [188]. Кроме того, после RTA в кремнии могут сохраняться остаточные дефекты, преимущественно вакансионного типа, которые возникают на стадии быстрого (неравновесного) охлаждения. Как будет показано в главе 4, дефекты вакансионного типа могут приводит к гашению ФЛ светоизлучающих центров в Si.

Принципиальная схема получения экспериментальных структур в случае имплантации Кr⁺ приведена на рисунке 40.



Рисунок 40 – Схема проведения эксперимента в случае облучения ионами Kr

3) Облучение ионами Ar⁺ и Xe⁺. Для установления влияния массы и атомных радиусов ионов при облучении образцов SiO₂/Si ионами инертных газов на структуру и люминесцентные свойства этих систем наряду с ионами Kr⁺ использовались ионы Xe⁺ и Ar⁺. Атомные массы Ar, Kr и Xe равны 39,9, 83,8 и 131,3 а.е.м., соответственно. Параметром, важным для оценки механических напряжений в системе, является значение атомного радиуса в сравнении с атомным радиусом матрицы кремния. Атомные радиусы приведены в таблице 6.

	1			-			
	Si	Xe	Kr	Ar	Ga	Ge	As
Радиус, Å	1,34	2,18	1,98	1,92	1,39	1,39	1,48

Таблица 6. Атомные радиусы химических элементов [189]

Облучение проводилось с энергиями 50 кэВ для ионов Xe⁺ и 45 кэВ для ионов Ar⁺ с дозами $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² или $5 \cdot 10^{16}$ см⁻². Уменьшение энергии ионов Ar⁺ по сравнению с Kr⁺ использовалось для совмещения профилей распределения ионов Ar⁺ и Kr⁺ при облучении системы SiO₂(120 нм)/Si, а выбор энергии ионов Xe⁺ был связан с технологическими возможностями используемого имплантера. После имплантации проводился термический отжиг при 800 °C (30 мин) в N₂.

4) Облучение ионами As^+ , Ga^+ , Ge^+ и Si^+ . Для установления влияния облучения образцов SiO₂/Si различными химически активными ионами на структуру и люминесцентные свойства использовались ионы As^+ , Ga^+ , Ge^+ и Si^+ . Облучение ионами As^+ , Ga^+ и Ge^+ (с близкими массами) проводилось с одинаковой энергией 80 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{16}$ см⁻², а ионами $Si^+ - c$ энергией 40 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{16}$ см⁻². Энергия ионов Si^+ уменьшена для совмещения с профилем распределения ионов Kr^+ . После имплантации для всех образцов проводился термический отжиг при 800 °C (30 мин) в N₂.

5) Облучение ионами Kr^+u O^+ . В одном из опытов (глава 4) проводилось облучение подложек Si, не покрытых плёнкой SiO₂, ионами Kr^+ и O^+ . Имплантация таких ионов осуществлялась на имплантере – ИЛУ-3, так как на имплантере ИЛУ-200 при таких энергиях не удается получать плотность ионного тока, достаточную для проведения имплантации за приемлемое время. Энергия и доза ионов Kr^+ составляли 9 кэВ и 2,5·10¹⁶ см⁻², а ионов $O_2^+ - 6$ кэВ и 1·10¹⁵ см⁻², соотвественно.

2.3. Плазмохимическое травление

Для удаления слоев кремния проводилось плазмохимическое травление на установке Oxford Plasmalab 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Использовался ёмкостной разряд от BЧ-генератора с частотой 13,56 МГц при мощности 10 Вт. Источником реакционных частиц плазмы служил высокочистый гексафторид серы. Поток реагента составил 10 см³/мин при давлении в реакторе 10 мТорр. Для предотвращения перегрева образца и с целью более точного контроля скорости процесса был задействован импульсный режим с чередованием циклов травления (15 с) и бездействия (30 с). Глубина травления определялась методом оптической интерферометрии белого света на измерительной системе Talysurf CCI 2000 (Taylor & Hobson, Великобритания). Данная методика позволяет определять высоту ступеньки между вытравленной и исходной областью с погрешностью до 1 нм. Для этого предварительно были изготовлены тестовые структуры на кремнии, которые травились в одном процессе с основными образцами. Формирование тестовых структур производилось фотолитографическим методом, на установке совмещения и экспонирования SUSS MJB4 (SUSS MicroTec, Германия). В качестве маски для получения ступеньки использовали фоторезист AZ 5214 толщиной 1,4 мкм.

Стоит отметить, что отработанный процесс плазмохимического травления в отличие от других химических методов обладает высокой степенью прецизионности и не вносит заметных искажений структуры образцов [57].

2.4. Методы исследования облученных структур 2.4.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Методом просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ) исследовались морфология и структура поперечных срезов изготовленных образцов. Метод ПЭМ обеспечивает изучение тонких образцов с помощью пучка электронов. Электроны, прошедшие через образец, фокусируются на устройстве формирования изображения – сенсоре ПЗС-камеры.

В данной работе использовался микроскоп высокого разрешения JEOL JEM-2100F (Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Отличительной особенностью этой модели микроскопа является электронная пушка с термо-полевой эмиссией, обеспечивающей многократное увеличение яркости катода и значительное повышение когерентности генерируемых электронов по сравнению с аналогами, укомплектованными катодами на основе гексаборида лантана (LaB₆) и вольфрама (W). В совокупности с высоким качеством исполнения полюсных наконечников объективной линзы, это позволяет достигать сверхвысокого разрешения и визуализировать атомную структуру вещества.

Был реализован режим просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в светлом поле с разрешением 0,2 нм по точкам и линиям, а также режим сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) с таким же максимальным разрешением.

Важнейшим условием получения качественных изображений на просвечивающем электронном микроскопе является приготовление образцов с толщинами области исследования порядка нескольких десятков нанометров. Кроме того, к образцам предъявляются жёсткие требования по их препарированию, так как дефекты, возникающие в процессе препарирования, могут кардинально исказить структуру. Поэтому препарирование образцов носит нетривиальный характер, в значительной степени зависящий от свойств исследуемого материала. Получение поперечных срезов с кристаллографической ориентацией (110) осуществлялось с применением оборудования Gatan 601.07000 TEM SpecimenPreparationKit по методике, основанной на технологии фирмы Gatan (США). Обработка снимков, полученных методом ПЭМ, проводилась в программе DigitalMicrograph.

2.4.2. Спектроскопия фотолюминесценции

Для изучения светоизлучающих свойств синтезированных образцов применялся метод спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ). Данные, полученные этим методом, могут дать информацию о ширине запрещенной зоны, дефектном и примесном составе. При этом энергия возбужденных фотонов должна быть больше ширины запрещенной зоны.

Измерение спектров ФЛ проводилось в диапазоне длин волн 1000-1650 нм при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 408 нм (~ 3 эВ), с возможностью варьировать мощность от 0,1 до 125 мВт. Температура, при которой проводились измерения, если не указано иное, составляла 78 К. Образец крепился на держатель, который помещался в сосуд Дюара, наполненный жидким азотом. Для регистрации температурной зависимости ФЛ образцы помещались в гелиевый криостат замкнутого цикла (Janis Research, USA), который позволяет охлаждать образцы вплоть до температур жидкого гелия, а нагреватель, установленный в криостате, – постепенно нагревать образец до комнатной температуры.

Регистрация спектров ФЛ проводилась по стандартной методике с синхронным детектированием. Оптическая схема эксперимента представлена на рисунке 41. Свет от источника излучения модулируется вращающимся с постоянной угловой скоростью диском с прорезями – модулятором. Частота вращения модулятора устанавливается исходя из постоянной времени используемого детектора излучения [190]. После модуляции свет попадает на образец, а затем расходящийся световой пучок от образца собирается линзой и попадает на входную щель монохроматора – SP-150 (Acton Research Corporation). Перед входной щелью монохроматора устанавливается фильтр, пропускающий свет с длинами волн $\lambda \ge 850$ нм. В монохроматоре свет попадает на собирающее зеркало, затем на первое сферическое зеркало, на дифракционную решетку, после чего свет направляется через выходную щель на детектор с помощью второго сферического зеркала. Применялись дифракционная решетка 300 штрихов/мм с максимумом отражающей способности при $\lambda = 1$ мкм и детектор на основе кристалла InGaAs. Спектральное разрешение измерений зависит от ширины входной и выходной щелей монохроматора. В нашем случае шаг сканирования по длине волны составлял 1 нм, а ширина щелей монохроматора – 1000 мкм.

Спектры ФЛ были скорректированы с учетом спектральной характеристики оптической схемы и инструментальных погрешностей, связанных с конечной шириной щели монохроматора, а также с выбором шага по длине волны. Погрешность определения положения максимумов не превышала 5 нм. Для калибровки спектров использовался эталонный образец. Для всех образцов условия измерения оставались постоянными, что позволяет проводить сравнение при вариации различных факторов. Для справедливости идентификации пиков ФЛ измерения проводись не менее 3 раз.



Рисунок 41 – Схема измерения спектров ФЛ

2.4.3. Рентгеновская дифракция

Для изучения структуры имплантированных образцов часто используют метод рентгеновской дифракции (РД), принцип которого состоит в том, что если монохроматический рентгеновский пучок направить под углом θ к некоторому семейству атомных плоскостей, то дифрагированный пучок возникает при условии Вульфа-Брэгга:

$$2d\sin\theta = n\lambda,\tag{3}$$

где *d* — межплоскостное расстояние, *λ* — длина волны, *n* — целое число (порядок дифракции).

РД позволяет получить следующие основные характеристик:

1) Если фазовый состав образца заранее не известен, то его можно определить по значениям *θ*, при которых наблюдаются дифракционные максимумы.

2) Метод позволяет установить, имеет ли анализируемый слой образца монокристаллическую, поликристаллическую или аморфную структуру. В первом случае в наборе дифракционных пиков, регистрируемых при изменении угла θ , присутствуют только те, которые соответствуют разным значениям *n* для одного и того же семейства атомных плоскостей; во втором случае наблюдаются пики, соответствующие разным семействам плоскостей; в третьем случае пиков нет вообще.

3) По интенсивности и ширине пиков судят о степени структурного совершенства монокристаллических слоев. Для этой цели используется РД высокого разрешения с угловым разрешением порядка нескольких угловых секунд.

4) Величину сдвига положений пиков РД по отношению к эталонным положениям пиков используют для определения изменений параметров решетки, связанных с наличием примесей и дефектов.

5) В РД высокого разрешения наличие, характер и величину деформации (или напряжений) в монокристаллических слоях, модифицированных ионным облучением, можно определить по положению и форме дифракционных пиков. Так как толщина этих слоев много меньше, чем типичная толщина зондируемого слоя, на дифракционной картине, наряду с пиком от облученного слоя присутствует более интенсивный пик от объема подложки, что и позволяет по величине углового сдвига определить напряжения.

Характеризация структуры методом РД проводилась на рентгеновском монокристальном дифрактометре высокого разрешения Bruker D8 Discover (CuKα₁-излучение, диаметр падающего рентгеновского пучка – 1 мм) с двумя Ge монохроматорами. Данные, полученные в ходе измерений, обрабатывались с помощью программ DIFFRACplus Leptos и EVA.

2.4.4. Вторичная ионная масс-спектрометрия

Метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) служит для определения химического состава образцов и позволяет измерять профили распределения примесных атомов по глубине с чувствительностью, доходящей до $10^{13} - 10^{14}$ см⁻³. В основе метода лежит распыление поверхности ионным пучком. Хотя большая часть распыленных атомов электрически нейтральна, некоторая доля их эмитируется в виде положительных (реже отрицательных) вторичных ионов. С помощью электрических и магнитных полей ионы разделяются по величинам z/m, где z – заряд, m – масса, и регистрируются детектором. (В приборах ВИМС другого типа разделение ионов с разными массами производится по времени пролета определенной дистанции, т.е. по скоростям). Использование фокусировки зондирующего ионного пучка совместно со сканированием позволяет определять концентрацию примеси на разных участках поверхности с пространственным разрешением 50– 100 нм. Для получения концентрационных профилей производится ионное травление либо самим зондирующим пучком, либо с помощью отдельного источника ионов.

В настоящей работе элементный анализ по глубине производился на установке ВИМС TOF.SIMS-5 с раздельными функциями ионных пучков «распыление – зондирование», работающими в импульсном режиме. Распыление проводилось ионами Cs⁺ с энергией 1 кэВ и

током 70 нА, падающими под углом 45 ° к поверхности. Регистрировались положительные вторичные ионы.

2.4.5. Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния

Метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) основан на измерении энергетического спектра высокоэнергетических ионов (чаще всего He⁺ с энергией ~ 1 МэВ), испытывающих резерфордоское рассеяние от атомов кристалла. Хорошо коллимированный ионный пучок падает на поверхность образца вдоль нормали, и регистрируются ионы, рассеянные от атомов, находящихся на разных глубинах на углы, близкие к 180°. Сравнивая энергетические спектры рассеяных ионов для двух ориентаций образца – «случайной» и регулярной (когда направление падающих ионов совпадает с направлением структурных каналов в эффекте каналирования ионов) можно установить степени разупорядочения структуры облученных слоев. Для этого спектры РОР снимают первый раз для сильной разориентации (обычно 7°), а второй – при отсутствии разориентации.

Другое применение метода РОР состоит в изучении концентрационных профилей имплантированных примесей с атомными массами, превышающими массы атомов исследуемого материала. Это возможно благодаря тому, что энергии ионов, рассеянных от таких примесей, лежат в области больших энергий, по сравнению с энергией ионов, рассеянных от собственных атомов мишени, так что соответствующий пик в спектре РОР отделен от основного вещества некоторым промежутком.

В настоящей работе РОР спектры измерялись для ионов He⁺ с энергией 1,65 МэВ и угле обратного рассеяния 165°.

2.5. Теоретические расчеты

Для определения зонной структуры фазы 9R-Si проводились теоретические расчёты методом теории функционала плотности с использованием полнопотенциального подхода в базисе линеаризованных присоединенных плоских волн с применением программного пакета Wien2k. Условием сходимости самосогласованных вычислений являлось достижение неизменности полной энергии системы с точностью до 10⁻⁴ Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось методом тетраэдров с сеткой из 1024 точек в обратном пространстве, обеспечивающей необходимую точность получаемых результатов. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось при расчетах.

Компьютерное моделирования процессов, происходящих в структуре кремния при внесении в него дефектов, проводилось в программе Burai на основе пакета Quantum Espresso [191] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием псевдопотенциала PBE. Для этого элементарная ячейка Si, состоящая из 8 атомов, была размножена до суперячейки из 96 атомов, в которую помещались дефекты междоузельного и вакансионного типа. Энергия суперячейки определялась в режиме Optimize, позволяющем получать результаты расчёта после релаксации системы и сравнивать энергетическую выгодность различных конфигураций собственных междоузельных атомов и вакансий.

Кроме оригинальных теоретических расчетов, в работе для определения профилей распределения примесных атомов и одиночных дефектов широко использовалась программа SRIM (см. раздел 2.2).

Выводы по главе 2

Использованные в работе методы и материалы исследования являются традиционными для планарных технологий. Отлаженность методов позволяет воспроизводимо получать необходимые характеристики исследованных образцов.

Для синтеза экспериментальных структур на основе ионно-модифицированных слоев кремния в работе использовалось облучение через маскирующие слои термического SiO₂. Это позволяет улучшить качество модифицированных слоев кремния за счет устранения фактора загрязнения подложки различными примесями и защитить такие слои от излишнего радиационного повреждения, а также решить проблему создания тонких модифицированных слоев без применения сложных методик низкоэнергетического облучения.

Для исследования готовых структур применялось большое количество взаимодополняющих экспериментальных методик, дающих подробную информацию о кристаллической и энергетической структуре экспериментальных образцов, их составе, степени повреждения и светоизлучающих свойствах. Компьютерное моделирование, без результатов которого работа была бы неполной, использовалось для обоснования интерпретации экспериментальных данных и построения моделей наблюдаемых эффектов. Таким образом, методика исследований адекватна поставленной цели и задачам работы.

ГЛАВА 3. Формирование гексагональной фазы 9R-Si при облучении системы SiO₂/Si

Целью работы являлось установление физических закономерностей процесса формирования включений гексагональной фазы 9R-Si *в системе SiO₂/Si*, подвергнутой ионному облучению, и исследование фотолюминесцентных свойств этой системы. Однако, для понимания закономерностей ионного синтеза гексагональной фазы 9R-Si в системе SiO₂/Si важны также сведения, которые можно получить из результатов имплантации ионов Ga⁺ и N⁺ в кремний без плёнки SiO₂. Поэтому в начале главы рассмотрен этот случай и логически связанный с ним случай, когда те же самые ионы имплантировались в систему SiO₂/Si, после чего представлены результаты исследования закономерностей образования фазы 9R-Si, установленные при имплантации в данную систему ионов инертного газа Kr⁺ (обладающих атомной массой, близкой к массе Ga⁺), а затем и других ионов. Такая последования фазы 9R-Si.

3.1 Облучение Si ионами Ga⁺ и N⁺

Образцы *n*-Si с ориентацией поверхности (100) подвергались облучению ионами Ga⁺ (80 кэВ, $5 \cdot 10^{16}$ см⁻²) и N₂⁺ (40 кэВ, $2, 5 \cdot 10^{16}$ см⁻²). Согласно расчетам в программе SRIM средний проецированный пробег (R_p) и страглинг (ΔR_p) для ионов Ga⁺ и N⁺ при таких энергиях совпадают и составляют 60 нм и 25 нм, соответственно (рисунок 42а). Рассчитанные номинальные, то есть без учёта рекомбинации, концентрации вакансий (V) и собственных междоузельных атомов (I) в максимуме распределения составляют ~ 10^{25} см⁻³ при облучении ионами Ga⁺ и ~ 10²⁴ см⁻³ при облучении ионами N⁺ (рисунок 426). (Разумеется реальная концентрация не может превышать атомной плотности кремния 5·10²² см⁻³). При таких высоких концентрациях V и I должна происходить аморфизация кремния, если принять, что для аморфизации концентрация V или I должна быть не менее чем 5 – 10% от концентрации атомов Si в кристалле кремния $(5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3})$ [192]. Исходя из этого критерия, толщина аморфного слоя Si (a-Si) должна составлять 170 нм (рисунок 426). Другим способом оценки прогнозируемой толщины аморфного слоя является расчет распределения по глубине энергии иона, затраченной на смещение атомов [193]. Согласно этому критерию, пороговое значение плотности энергии для аморфизации 3C-Si равно $5 \cdot 10^{23}$ эB/см³. В этом случае, при облучении ионами Ga⁺, можно ожидать образования аморфного слоя толщиной ~ 135 нм (рисунок 42в). И действительно, исследование, проведенное методом ВРПЭМ (рисунок 43), показало наличие слоя аморфного

кремния толщиной ~ 130 нм, об этом свидетельствуют отсутствие следов атомных плоскостей в данном слое, а также результат Фурье-преобразования изображения, где наблюдаются диффузные кольца (рисунок 43а, вставка). Граница между аморфным и кристаллическим слоем волнистая (рисунок 43б), что типично для процесса аморфизации [166] и объясняется статистической флуктуацией выделенной в упругих столкновениях энергии.



Рисунок 42 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения атомов Ga и N в кремнии (a), а также номинальные профили распределения вакансий, образованных в подложке при облучении (б), и профиль плотности выделенной энергии (в)

В результате отжига в атмосфере азота при температуре 900 °C в течение 30 мин произошла частичная рекристаллизация аморфного слоя, обусловленная твердофазной эпитаксией (ТЭ) (рисунок 44б). Согласно формуле (2) (глава 1), скорость рекристаллизации для кремния с ориентацией поверхности (100) при температуре 900 °C составляет 1·10⁶ нм/мин, если исходить из данных по энергии активации процесса твердофазной кристаллизации «чистого» Si. При таком отжиге аморфный слой должен полностью рекристаллизоваться. Однако, рекристаллизовалась лишь глубокая часть аморфного слоя, причем, наряду с этим внутри оставшегося аморфного слоя наблюдаются кристаллические включения (рисунок 44б и рисунок 45).



Рисунок 43 – Изображение ВРПЭМ поперечного среза образца Si (100), облученного ионами Ga⁺ и N⁺ (а), на вставке приведено изображение, полученное Фурье-преобразованием для одного из участков слоя *a*-Si; увеличенное изображение участка границы раздела между аморфным и кристаллическим слоем (б)



Рисунок 44 – Изображения СПЭМ для образцов, облученных ионами Ga⁺ и N⁺, до (а) и после отжига при 900 °C (б). На снимке (б) красной линией показано распределение ионов N⁺, рассчитанное в программе SRIM

В процессе ТЭ образцов Si с ориентацией поверхности (100) скорость рекристаллизации и структурное совершенство кристаллизованного слоя зависят от многих факторов, среди которых наиболее важным является содержание примеси в аморфном слое [92,166,174,180]. Исходя из этого, наиболее вероятной причиной неполной рекристаллизации в нашем случае является присутствие в верхей части аморфного слоя большой концентрации атомов Ga и N

(рисунок 42). Как было установлено в работе [187], при высокотемпературном отжиге (800 °C) облученного ионами Ga⁺ кремния без покрытия, в атомы галлия испытывают сильную аутдиффузию, то есть покидают образец. Поэтому естественно предположить, что в нашем случае при двойном облучении – $(Ga^+ + N^+)$ основную роль играют присутствующие в аморфном слое кремния атомы азота. Присутствие высокой концентрации атомов N может существенно тормозить процесс рекристаллизации аморфного слоя за счет образования прочных связей Si-N [174,180]: концентрация атомов азота в аморфном слое (~ 10²² см⁻³, рисунок 42a) достаточно велика для образования множества таких связей. На рисунке 446 видно, что рекристаллизация остановилась как раз на глубине, соответствующей максимуму распределения ионов азота. С точки зрения обсуждения возможного механизма формирования фазы 9R-Si наиболее важно то, что присутствие высокой концентрации азота (атомный радиус которого (71 пм) много меньше, чем кремния (134 пм) [189]) должно создавать сильные механические напряжения при встраивании его в узлы во время процесса рекристаллизации. Эти напряжения могут приводить к образованию дефектов упаковки и двойникованию [174]. На снимках ВРПЭМ, полученных от рекристаллизованного слоя при большом увеличении (рисунок 45), видно, что кристаллизовавшийся слой содержит большое количество дефектов упаковки. Анализ изображений таких областей (рисунок 45 и рисунок 46) позволил выявить кристаллиты Si с упаковкой, отличной от алмазоподобной (рисунок 46а). Структуру кристаллитов можно характеризовать как периодическую последовательность («пачки») примыкающих друг к другу дефектов упаковки. Такие «пачки» фактически представляют собой включения гексагонального кремния [159,162,194,195,196].



Рисунок 45 – Увеличенное ВРПЭМ изображение участка рекристаллизованной области образца, облученного ионами Ga⁺ и N⁺, после отжига 900 °C. (Аморфный слой имеет более светлый контраст, темные участки внутри него - кристаллиты)


Рисунок 46 – ВРПЭМ изображение рекристаллизованной области образца Si облученного ионами Ga⁺ и N⁺, после отжига 900 °C (a); профиль интенсивности, отражающий расположение атомных плоскостей (б); увеличенное изображение снимка (выделено квадратом на (a)) (в), Фурье-преобразование изображения (в) (г) – индексы соответствуют фазе 3C-Si, а стрелками указаны дополнительные рефлексы (003) и (006), хакрактеризующие фазу 9R-Si

Измерение периода чередования атомных плоскостей, выявленных на картине высокого разрешения (рисунок 46б), дало значение $0,95 \pm 0,03$ нм, практически равное утроенному межплоскостному расстоянию (111) 3C-Si ($d_{(111)} = 0,314$ нм). Утроение периода упаковки вдоль направления (111) 3C-Si характеризует гексагональную фазу 9R-Si [112]. Степень гексагональности для данного политипа равна 66,66% (в нём из девяти периодов шесть описываются двухслойной гексагональной упаковкой, а три - кубической). Это подтверждается картиной «дифракции» (рисунок 46г), полученной методом Фурье-преобразования участка изображения, отмеченного на рисунке 46а: кроме рефлексов типа (111), свойственных 3C-Si,

выявляются рефлексы, отстоящие от центрального пятна на 1/3 и 2/3 расстояния для рефлекса (111) 3С-Si, что характеризует утроенный по сравнению с (111) 3С-Si период решетки вдоль оси «с» для фазы 9R-Si [112,148,159,161,166,197,198]. Для поперечного среза (110) 3C-Si рефлекс (009) 9R-Si фазы должен практически совпадать с рефлексом (111) алмазоподобного Si, а два других иметь индексы (003) и (006) (рисунок 46г). (Обозначения рефлексов здесь записаны для гексагонального (а не ромбоэдрического) представления структуры 9R-Si). При интенсивности дополнительных рефлексов одинаковы, что. согласно ЭТОМ [167], свидетельствует о наличия именно фазы 9R-Si, а не о перекрывающихся дефектах упаковки (согласно [167] перекрыаающиеся дефекты упаковки дают картину дифракции сходную с таковой для фазы 9R-Si).

Рассмотрим далее случай, когда облучение Si ионами Ga⁺ проводилось после формирования ионно-синтезированной защитной плёнки Si₃N₄ [187]. Для ее формирования проводилось облучение ионами N₂⁺ с энергией 20 кэВ и дозой 1,3·10¹⁷ см⁻². Последующий отжиг при температуре 1100 °C в атмосфере азота (30 мин) согласно расчету в программе SRIM должен приводить к формированию слоя Si₃N₄ толщиной ~ 40 нм. Затем образец последовательно облучался ионами N₂⁺ с энергией 40 кэВ, дозой 2,5·10¹⁶ см⁻², и ионами Ga⁺ с энергией 80 кэВ, дозой 5·10¹⁶ см⁻². Для этих ионов, согласно расчетам в программе SRIM, значение R_p составляет 40 нм (рисунок 47а), то есть близко к глубине залегания границы раздела слоя Si₃N₄ с подложкой Si. При этом после облучения ионами Ga⁺ глубина, на которой достигается пороговое для аморфизации значение плотности энергии, выделенной при атомных смещениях, равна ~ 50 нм, считая от границы слоя Si₃N₄ (рисунок 47в). Из расчета концентрации вакансий кремния, образованных в подложке Si при облучения, толщина аморфного слоя должна составлять 80 – 85 нм (рисунок 476). После облучения проводился заключительный отжиг в атмосфере азота при температуре 800 °C в течение 30 мин.

Согласно данным, полученным нами методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [187], при облучении кремния ионами N⁺ с последующим отжигом в условиях, идентичных описанным выше, в Si образуется слой Si₃N₄ толщиной ~ 60 нм, что близко к приведенным выше оценкам. Максимальная концентрация атомов Ga находится на глубине 85 нм от поверхности образца. Это в 2 раза глубже рассчитанного в SRIM значения R_p (рисунок 47а), что свидетельствует о диффузионном перераспределении галлия при отжиге.

Обзорный снимок ВРПЭМ поперечного среза образца после облучения и заключительного отжига при 800 °C показан на рисунке 48а. На нем можно видеть следующие слои. Верхний слой толщиной ~ 50 нм характеризуется однородным контрастом, и, на основании данных РФЭС [187], представляет собой синтезированный нитрид кремния. В его нижней части видны включения, которые на основании данных РФЭС идентифицированы, как

островки галлий-содержащей фазы. Пленка нитрида кремния отделена от нижележащего слоя кремния волнистой границей. Под ней находится сравнительно толстый (~ 90 нм) кристаллический слой с неоднородным контрастом. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что во время финального отжига слой кремния, находившийся до отжига в аморфном состоянии, практически полностью рекристаллизовался.



Рисунок 47 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения атомов Ga и N в системе Si₃N₄/Si (a), номинальный профили распределения вакансий кремния, образованных в подложке Si при облучении Ga⁺ и N⁺ (б) и профиль плотности энергии смещения, при облучении ионами Ga⁺ (в)

Анализ изображений рекристаллизованного слоя показывает, что его структура является сильно дефектной. Картина с атомарным разрешением, представленная на рисунке 486 для одного из участков, выявила образование областей гексагонального кремния – фазы 9R-Si. Это подтверждается преобразованием Фурье (рисунок 48в): наблюдаются дополнительные рефлексы, которые, как и для случая облучения кремния без покрытия (рисунок 46г), свидетельствуют об утроении периода решетки 3C-Si: $d_{003} = 0,952$ нм; $d_{006} = 0,493$ нм; $d_{009} = 0,324$ нм (0,952 $\approx 0,324 \times 3$) и об образовании 9R-Si фазы. На рисунке 486 виден упорядоченный массив дефектов двойникования (пачки), представляющий собой включения 9R-Si. На поперечном срезе (110) эта фаза представлена двумя семействами плоскостей, повёрнутыми

относительно друг друга на угол 70°, равный углу между семейством (111) 3C-Si. В структуре 3C-Si имеется четыре таких семейства, но два из них нельзя видеть на поперечном срезе (110).



Рисунок 48 – Обзорное ВРПЭМ изображение рекристаллизованной области образца Si c синтезированной плёнкой Si₃N₄ после облучения ионами Ga⁺ и N⁺ с последующим отжигом при 800 °C (а); увеличенное изображение одного из участков данного снимка (б); результат Фурье-преобразования этого участка изображения (в). Цифрами на рисунке 48 (в) обозначены расстояния от центрального пятна до соответствующего рефлекса, индексы соответствуют фазе 9R-Si

На рисунке 49 приведен еще один снимок «гексагонализированной» области, на которой более отчетливо видны две ориентации фазы 9R-Si, повернутые друг относительно друга на угол 70 °. Наличие фазы 9R-Si следует и на основании анализа картины микродифракции (рисунок 49б): между основными рефлексами, характерными для рефлексов типа (111) 3C-Si, наблюдаются по два дополнительных рефлекса с одинаковой интенсивностью.



Рисунок 49 – ВРПЭМ-снимок участка, охватывающего несколько соприкасающихся гексагонализированных областей с разной ориентацией (а) и соответствующая картина микродифракции от этого участка (б) – индексы соответствуют фазе 3C-Si, а стрелками указаны дополнительные рефлексы типа (003) и (006), хакрактеризующие фазу 9R-Si

Образование фазы 9R-Si в рекристаллизованном слое здесь можно объяснить, так же, как и случае облучения Si без предварительного синтеза слоя Si₃N₄, большим содержанием примеси в аморфном слое. В данном случае в слое, кроме азота присутствуют еще и атомы галлия, которые создают механические напряжения из-за разницы атомных радиусов Si и Ga.

Таким образом, из рассмотренных данных следует, что ионное облучение кремния в условиях, когда образуется аморфный слой и существуют механические напряжения, способно приводить к образованию фазы 9R-Si в процессе твердофазной эпитаксии. Это имеет место как в случае наличия ионно-синтезированной на поверхности образца пленки Si_3N_4 , так и без нее, но облучение с пленкой Si_3N_4 обладает тем преимуществом, что при этом поверхность кремния защищена от загрязнений. Однако, в рассматриваемых случаях фаза 9R-Si формируется в виде изолированных включений, хаотично расположенных в матрице кубического кремния. Для практического использования гетероструктур на основе кубического и гексагонального кремния важно получение *сплошных* слоев гексагональной фазы. Для достижения этого потребовалась модификация способа создания фазы 9R-Si.

По-видимому, стохастическая природа формирования пленки Si_3N_4 методом ионного облучения, служит причиной ее неоднородности, и, как следствие, неоднородности созданного этой плёнкой поля механических напряжений. Поэтому в дальнейшем было принято решение исследовать формирование фазы 9R-Si при облучении системы SiO₂/Si, в которой пленка SiO₂ образуется путем термического окисления кремния и обладает гораздо лучшей однородностью состава и свойств. Использование оксида кремния целесообразно еще потому, что он широко применяется при создании приборов и интегральных схем. Кроме того, получение термического оксида кремния довольно простой, экспрессной и хорошо отработанной операцией.

3.2 Облучение системы SiO₂/Si ионами Ga⁺ и N⁺

Прежде всего, следовало выполнить анализ структурного совершенства исходной структуры SiO₂/Si. На рисунке 50 приведен снимок ПЭМ структуры SiO₂/Si с термической плёнкой SiO₂ толщиной 160 нм. Видно, что рассматриваемая система не содержит каких-либо структурных нарушений, а граница раздела плёнки и подложки является ровной и однородной.



Рисунок 50 – Снимок ПЭМ поперечного среза исходного образца SiO₂(160 нм)/Si (без облучения)

В данном разделе исследованы режимы облучения и отжига были такими же, как и в предыдущих случаях – проводилась имплантация ионов галлия и азота. При этом, чтобы предотвратить аут-диффузию галлия, сначала проводилась имплантация ионов N₂⁺ с энергией 20 кэВ и дозой $1,3\cdot10^{17}$ см⁻² с последующим отжигом при температуре 1100 °C (30 мин). При таких параметрах облучения ионы азота практически не вносят изменений в структуру подложки кремния, поскольку значение R_p ионов N⁺ в SiO₂ составляет 30 нм, а $\Delta R_p = 15$ нм, что в несколько раз меньше толщины пленки SiO₂. Затем образец облучался ионами N₂⁺ с энергией 40 кэВ, дозой $2,5\cdot10^{16}$ см⁻² и Ga⁺ с энергией 80 кэВ, дозой $5\cdot10^{16}$ см⁻². Согласно расчётам в программе SRIM, R_p и ΔR_p ионов Ga⁺ и N⁺ примерно совпадают и равны ~ 60 нм и $\Delta R_p ~ 20$ нм, соответственно (рисунок 51а). Прогнозируемая толщина аморфного слоя Si, образующегося под плёнкой SiO₂, рассчитанная из SRIM профиля распределения вакансий кремния по глубине (рисунок 516), составляет ~ 20 – 30 нм, в зависимости от используемого критерия аморфизации (критерий, связанный с концентрацией генерируемых вакансий) [199,200]. После облучения, как и ранее, проводился заключительный отжиг в атмосфере азота при температуре 800 °C в течение 30 мин.



Рисунок 51 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения атомов Ga и N в системе SiO₂/Si (а) и номинальный профиль распределения вакансий кремния, образованных в подложке при облучении ионами Ga⁺ (б)

Изображение ВРПЭМ поперечного среза облученного образца после финального отжига при 800 °C, снятое с участка, расположенного у границы кремния с плёнкой SiO₂, показано на рисунке 52а. Анализ данного изображения показал, что подложка кремния не содержит аморфной фазы, то есть слой под оксидной плёнкой полностью кристаллизовался. В этом слое на границе с пленкой SiO₂ наблюдаются включения новой фазы. Измерение периода чередования атомных плоскостей на картине высокого разрешения (рисунок 52б) дало величину 0,95 \pm 0,03 нм, что с точностью до погрешности измерения совпадает с утроенным значением межплоскостного расстояния (111) в алмазоподобном кремнии, что характеризует политип 9R-Si. Чтобы окончательно удостовериться в этом, было выполнено Фурье-преобразование (рисунок 52в). На картине, полученной путем указанного преобразования, присутствуют как рефлексы, которые находятся от центра на расстояниях, соответствующих отражениям типа {111} ЗС-Si, так и рефлексы, расположенные на расстояниях 1/3 и 2/3 от этой величины, имеющие одинаковую интенсивность. Определение периода структуры путем измерения расстояния между центральным (000) и ближайшим рефлексом, находящимся на 1/3 расстояния от рефлекса 9R (009), дало значение 0,95 \pm 0,03 нм.



Рисунок 52 – Снимок ПЭМ высокого разрешения системы SiO₂(160 нм)/Si, облученного ионами Ga⁺ и N₂⁺, после отжига при 800 °C (а), увеличенное изображение выделенной области (б) и картина Фурьепреобразования для этой области (в) – индексы соответствуют фазе 3C-Si, а стрелками указаны дополнительные рефлексы типа (003) и (006), хакрактеризующие фазу 9R-Si

Таким образом, значения, полученные как прямым измерением периода, так и путем анализа данных Фурье-преобразования, практически совпадают. Это позволяет уверенно судить о наличии включений фазы 9R-Si. Как следует из анализа ПЭМ снимков, снятых с разных участков образца, толщина слоя, в котором расположены включения, составляет ~ 15 нм, что несколько меньше прогнозируемой толщины аморфного слоя (рисунок 51б). Это связано с тем, что расчет SRIM не учитывает рекомбинацию вакансий и собственных междоузельных атомов.

В отличие от опыта с ионно-синтезированной пленкой Si₃N₄, в котором максимум концентрации имплантируемых ионов был на границе с плёнкой Si₃N₄ и подложкой, здесь максимум находился примерно посредине плёнки, и до подложки достигала лишь малая доля имплантируемых ионов.

Ранее было отмечено, что формирование гексагональной фазы кремния происходит при наличии механических напряжений. При используемых режимах облучения напряжения возникают в основном под действием следующих факторов.

1) В условиях, когда средний проецированный пробег ионов существенно меньше толщины пленки, максимум распределения первичных радиационных дефектов в подложке кремния расположен непосредственно у границы SiO₂ – Si, при этом градиент их концентрации весьма велик (рисунок 51б). В этом случае локальные напряжения возникают за счет наличия вторичных дефектов – вакансионных и междоузельных комплексов.

2) Под действием внедрения ионов в плёнку SiO₂ происходит выбивание атомов Si и O из их положений в узлах решетки, при этом часть выбитых из узлов атомов отдачи проникает из плёнки в подложку. Согласно расчетам в программе SRIM (рисунок 53), концентрация атомов отдачи О и Si при облучении ионами Ga⁺ на границе плёнки и подложки составляет ~ 10²² см⁻³. При такой большой концентрации атомов О велика вероятность образования связей O-Si-O, создающих локальные напряженные области (реализуется ситуация, похожая на ситуацию при эпитаксии, когда рост кремния происходит на подложке с отличными от плёнки Si параметрами решетки [174]). Перекрытие таких областей приводит к образованию сплошного напряженного слоя. Кроме того, из-за различия в характере взаимодействия атомов кислорода с вакансионными и междоузельными комплексами может возрастать дисбаланс между противоположными по знаку напряжениями, что приводит к усилению макроскопических латеральных напряжений противоположного знака. Из литературы также известно [92], что кислород может декорировать различные дефекты, способствуя их «выживанию» во время отжига.

3) При отжиге системы SiO₂/Si из-за различия коэффициентов термического расширения SiO₂ и Si, а также за счет присутствия в пленке «крупных» атомов галлия и их преципитатов, а также за счет образования кристаллитов GaN (в случае кооимплантации Ga⁺ + N⁺), возникают

дополнительные механические напряжения в слоях Si, граничащих с плёнкой SiO₂. При внедрении ионов Ga⁺, имеющих большой атомный радиус, в *свободную* пленку SiO₂ происходило бы ее растяжение во всех направлениях. Однако, в системе SiO₂/Si из-за сцепления пленки с подложкой Si она может свободно деформироваться только в направлении нормали к поверхности, но не в латеральном направлении. Поэтому облученная галлием пленка SiO₂ в структуре SiO₂/Si испытывает со стороны подложки сжимающее действие в латеральном направлении, а прилегающий к пленке слой Si испытывает со стороны пленки – растягивающее действие. Вязкое течение SiO₂ происходит при температурах T > 950 °C; кремний же становится пластичным при температуре ~ 750 °C. Этот факт также спаособствует возникновению деформации в слое Si, прилегающем к пленке SiO₂. В интервале температур 750 °C < T < 950 °C напряжения, возникающие в SiO₂, практически в 100 раз больше критических сдвиговых напряжений пластического течения в кремнии [181].



Рисунок 53 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения атомов отдачи Si и O, образованных после имплантации ионов Ga⁺ в систему SiO₂/Si

Итак, в процессе твердотельной кристаллизации во время отжига аморфный слой Si в системе SiO₂/Si находится под действием латеральных напряжений. Они, при наличии больших градиентов концентрации примесей и дефектов могут вызывать скольжение смежных плотноупакованных двойных слоев (111) 3C-Si и тем самым создавать «пачки» дефектов упаковки. Скольжение облегчается и искажением межатомных связей в напряженном слое. В условиях, когда на слой действуют растягивающие напряжения, длины межатомных связей Si-Si возрастают, что понижает энергетический барьер при скольжении, уменьшая пороговую

энергию, которую нужно затратить для разрыва связей в процессе скольжения. Такие «пачки» фактически представляют собой включения фазы 9R-Si. Как сказано выше, при используемой в работе температуре отжига (800 °C) кремний становится пластичным, и сдвиг атомных плоскостей происходит более эффективно, чем при более низких температурах (500 – 600°C), чаще всего используемых в экспериментах по твердофазной эпитаксии [92]. Это объясняет то обстоятельство, что о формировании указанных «пачек» или гексагональных фаз в большинстве публикаций по твердофазной рекристаллизации не сообщалось.

Итак, при использовании экранирующего слоя SiO₂ в случае облучения кремния с ориентацией поверхности (100) ионами Ga⁺ обнаружено формирование гексагонального кремния – фазы 9R-Si. Но для этой ориентации, как и в предыдущих случаях, эта фаза не образовывала сплошного слоя, а сформировалась в виде включений.

Использование химически активных ионов – Ga⁺ вносит дополнительное обстоятельство, усложняющее интерпретацию. Поэтому дальнейшие эксперименты с целью детального изучения влияния параметров исходных структур и режимов имплантации проводились при облучении системы SiO₂/Si ионами *инертного газа* – криптона. Выбор атомов Kr обусловлен тем, что массы (*M*) атомов Ga и Kr (а также их атомные радиусы (*R*)) довольно близки (M_{Ga} = 70 а.е.м., M_{Kr} = 84 а.е.м., R_{Ga} = 0,14, R_{Kr} = 0,20 нм [189]).

3.3 Облучение системы SiO₂/Si ионами Kr⁺ 3.3.1 Влияние толщины плёнки SiO₂ и дозы ионов Kr⁺

Рассмотрим случай имплантации ионов Kr^+ в систему SiO₂/Si при той же толщине плёнки SiO₂ (160 нм) и для тех же параметров облучения (энергия 80 кэB, доза 5·10¹⁶ см⁻²) и отжига (800 °C, 30 мин), что и в случае ионов Ga⁺.

Поскольку атомные массы Ga и Kr близки, на первый взгляд представлялось логичным, что процессы аморфизации и рекристаллизации с образованием фазы 9R-Si при отжиге должны проходить по одному сценарию. Однако, оказалось, согласно данным ВРПЭМ (рисунок 54), что при используемых условиях облучения ионами Kr⁺ и отжига формирования фазы 9R-Si не происходит; на «дифракционной» картине (рисунок 54в), полученной путем Фурье-преобразования увеличенного изображения ВРПЭМ (рисунок 54б), наблюдаются рефлексы, присущие только кубической фазе кремния, а измеренное межплоскостное расстояние оказалось равно 0,31 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию (111) алмазоподобного Si. Чтобы разобраться в причинах отсутствия фазы 9R-Si в этом случае, обратимся к данным SRIM.

Согласно расчетам в программе SRIM (рисунок 55), R_p в случае имплантации Kr⁺ немного меньше, чем в случае имплантации Ga⁺, и составляет 50 нм ($\Delta R_p \sim 15$ нм) (рисунок 55а). При этом концентрация точечных дефектов (первичных вакансий и междоузельных атомов) и атомов отдачи O и Si в подложке Si на границе с SiO₂ снижается более чем в 3 раза. В этом случае аморфизация слоя кремния, прилегающего к слою SiO₂, могла вовсе не произойти. Отсюда можно сделать вывод о том, что аморфизация в процессе облучения является одним из необходимых условий образования фазы 9R-Si при постимплантационном отжиге.



Рисунок 54 – Снимок ВРПЭМ поперечного среза образца SiO₂(160 нм)/Si, облученного ионами Kr⁺, после отжига при 800 °C (а), увеличенное изображение выделенной области (б) и картина Фурье-преобразования для этой области (в)

Расчёты в программе SRIM показывают, что более близкие (к случаю облучения системы SiO₂(160 нм)/Si ионами Ga⁺) профили радиационных дефектов и значения концентрации атомов отдачи О в Si достигаются при облучении ионами Kr⁺ образца с несколько меньшей толщиной плёнки SiO₂, а именно 140 нм (рисунок 55).



Рисунок 55 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения атомов Ga и Kr в системе SiO₂/Si (a) (штриховыми линиями отмечены разные толщины плёнок SiO₂); номинальные профили распределения вакансий кремния, образованных в подложке при облучении (б): горизонтальными линиями отмечены уровни концентраций 5 и 10 % от концентрации атомов Si в кремнии и профили распределения атомов отдачи O в подложке Si (в)

Исследование методом ВРПЭМ структуры образца SiO₂(140 нм)/Si, облученного ионами Kr⁺ с последующим отжигом при 800 °C показало (рисунок 56), что в этом случае, формирование включений фазы 9R-Si в кремнии на границе с плёнкой SiO₂ действительно происходит. Об этом, как выше было указано, свидетельствует утроение периода плотноупакованных атомных плоскостей, которое хорошо видно на картинах «дифракции» (рисунок 566,в), полученных путем Фурье-преобразования выделенных на рисунке 56а участков снимка ВРПЭМ. Из анализа ПЭМ снимков, снятых с разных участков образца (не приведено), получено, что толщина слоя, в котором располагаются включения 9R-Si, составляет ~ 15 нм, то есть такая же, как и в случае облучения ионами галлия образца с плёнкой SiO₂ толщиной 160 нм. Таким образом, при использовании разных по химическим свойствам, но близких по массе тяжелых ионов Ga⁺ и Kr⁺ удается получать идентичные результаты по формированию фазы 9R-Si, если корректировать толщину плёнки SiO₂ с учетом различий пробега ионов и добиваться наличия аморфного слоя.



Рисунок 56 – Снимок ВРПЭМ поперечного среза образца SiO₂(140 нм)/Si, облученного ионами Kr⁺, после отжига при 800 °C (а), картины Фурье-преобразования для выделенных на рисунке 56а областей (б,в) – индексы соответствуют фазе 3C-Si, а красными кружками указаны дополнительные рефлексы типа (003) и (006), хакрактеризующие фазу 9R-Si

С практической точки зрения интересно выяснить, удастся ли увеличить толщину слоя кремния, содержащего фазу 9R-Si, если уменьшить толщину оксидной плёнки (при той же энергии Kr⁺)? Для ответа на этот вопрос был проведен опыт, в котором облучение системы SiO₂/Si ионами Kr⁺ с режимами – 80 кэB, $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² проводилось в образцы с толщиной плёнки SiO₂ = 120 нм. Последующий отжиг, как и ранее, проводился при 800 °C (30 мин). В этом случае концентрация атомов отдачи Si и O в подложке кремния на границе с плёнкой SiO₂ была несколько больше, чем в случае плёнки толщиной 140 нм (рисунок 55в), и без учета рекомбинации можно было ожидать образование аморфного слоя Si толщиной 45 – 50 нм (рисунок 55б).

Согласно данным ВРПЭМ (рисунок 57), после облучения в подложке Si на границе с пленкой SiO₂ наблюдается образование слоя *a*-Si, но его толщина составляет ~ 20 нм, то есть близка к предыдущему случаю. Отличие рассчитанной (рисунок 55б) и фактической (рисунок 57) толщины аморфного слоя, как уже сказано выше, по-видимому, связано с частичной рекомбинацией вакансий и междоузельных атомов (не учитывающейся в программе SRIM).

На обзорном снимке видно (рисунок 57б), что граница между аморфным слоем и кристаллической подложкой неровная, что может быть обусловлено локальной кристаллизацией *a*-Si в термических пиках, образованных вдоль треков Kr⁺ [92].



Рисунок 57 – Снимки ВРПЭМ (а) и СПЭМ (б) поперечного среза системы SiO₂(120 нм)/Si, облученной ионами Kr⁺

После отжига при 800 °C (рисунок 58а) произошла рекристаллизация практически всего аморфного слоя. Однако, граница раздела рекристаллизовавшегося слоя и плёнки SiO₂ является нечеткой, и при ближайшем рассмотрении обзорных снимков высокого разрешения (рисунок 58б) можно видеть, что приграничный слой аморфного кремния толщиной ~ 5 нм не рекристаллизовался. Это могло произойти из-за высокой концентрации атомов О, равной ~

5·10²² см⁻³ (сравнимой с концентрацией атомов Si в кремнии) в слое Si, прилегающем к плёнке SiO₂ (рисунок 55в). Образование сильных связей Si-O затрудняет кристаллизацию (требует их разрыва) и приводит к наличию нерекристаллизовавшегося слоя.

В рекристаллизовавшемся слое, как и в случае облучения системы SiO₂/Si с толщиной оксида 140 нм, наблюдаются включения фазы 9R-Si (рисунок 58а), которые были идентифицированы с помощью картины Фурье-преобразования снимка высокого разрешения (рисунок 58а, вставка).



Рисунок 58 – Снимок ВРПЭМ поперечного среза образца SiO₂(120 нм)/Si, облученного ионами Kr⁺, после отжига 800 °C (а) и обзорный снимок данного образца (б). На вставке рисунка 58а приведена картина Фурье преобразования участка снимка ВРПЭМ (кружками обозначены рефлексы 3C-Si, а стрелками – дополнительные рефлексы)

Таким образом, уменьшение толщины плёнки SiO₂ не привело к существенному изменению толщины слоя, содержащей фазу 9R-Si, так как при этом толщина аморфного слоя

мало изменилась. Это еще раз указывает на важность аморфизации и толщины аморфного слоя для процесса фазообразования.

Исходя из данных о влиянии примесей на процесс рекристаллизации (глава 1), резонно предположить, что если снизить концентрацию атомов отдачи кислорода в подложке Si на границе с SiO₂, то рекристаллизация охватит всю толщину слоя. Для проверки в следующем опыте облучение системы SiO₂(120 нм)/Si ионами Kr⁺ производилось с меньшей дозой – $1 \cdot 10^{16}$ см⁻². В этом случае концентрация ионов кислорода в подложке кремния на границе с плёнкой SiO₂ уменьшается в 5 раз, а прогнозируемая по SRIM толщина аморфного слоя составляет 20 – 30 нм (рисунок 59).



Рисунок 59 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения ионов Kr⁺ в системе SiO₂/Si и профили распределения атомов отдачи O и Si в подложке Si (a), номинальные профили распределения вакансий кремния, образованных в подложке при облучении – горизонтальными линиями отмечены концентрации в 5 и 10 % от концентрации атомов Si в кремнии (б)

Согласно данным ВРПЭМ, облучение в данном случае привело к аморфзации подложки кремния на границе с SiO₂ на глубину ~ 7 нм (рисунок 60а). Отличие от расчётной толщины может быть связано с частичной рекомбинацией вакансий и междоузельных атомов в процессе имплантации. После отжига при 800 °C этот слой, как и ожидалось, рекристаллизовался полностью (рисунок 60б). Однако, при этом образования фазы 9R-Si не произошло (рисунок 60б). Этот факт указывает на роль атомов отдачи кислорода вблизи границы раздела. Как сказано выше, последние, образуя связи O-Si-O, создают механические напряжения. Снижение таких напряжений отрицательно влияет на формирование фазы 9R-Si.

В общем случае при облучении ионами Kr⁺ механические напряжения, играющие ключевую роль в образовании фазы 9R-Si, обусловлены теми же факторами, что и при облучении ионами Ga⁺. Однако, согласно [201], в отличие от случая имплантации ионов Ga⁺ атомы Kr могут практически полностью выходить из пленки SiO₂ при температуре отжига

выше 400 °C. Поэтому напряжения, вызванные присутствием Kr, оказывают влияние на плёнку SiO₂ и подложку кремния лишь на начальной стадии отжига. Это подтверждается нашими данными POP (рисунок 61), с помощью которых удалось установить, что потеря части атомов Kr происходит уже при имплантации – обнаружено уменьшение интегрального количества внедренных ионов (практически в 4 раза) по сравнению с количеством внедренных ионов при данной дозе; после отжига 800 °C криптон обнаружить не удалось, его концентрация оказалась ниже порога чувствительности данного метода.



Рисунок 60 – Снимок ВРПЭМ поперечного среза образца SiO₂(120 нм)/Si, облученного ионами Kr⁺ с дозой 1·10¹⁶ см⁻², до(а) и после отжига 800 °C (б). На вставке рисунка 60(б) приведена картина Фурье преобразования выделенного участка на снимке ВРПЭМ (желтыми кружками обозначены рефлексы 3C-Si)

Данные, полученные методом ВИМС (рисунок 62), также подтверждают выход Kr из образца в процессе отжига. Кроме того, они показывают, что распределение ионов Kr⁺ в SiO₂ до отжига отличается от рассчитанного в программе SRIM и имеет прямоугольную, а не гауссову форму (рисунок 62), то есть Kr претерпевает диффузию. Исходя из литературных данных [180,201], атомы Kr, проникающие в подложку Si, могут уже без отжига образовывать мелкие пузырьки, которые во время отжига сливаются в поры. На той стадии отжига, при которой поры остаются заполненными газом (Kr), они могут создавать локальные напряжения в подложке и и тем самым способствовать образованию 9R-Si фазы.



Рисунок 61 – Спектры РОР системы SiO₂(160 нм)/Si, облученной ионами Kr⁺ с дозой $5 \cdot 10^{16}$ см⁻², до и после отжига 800 °C



Рисунок 62 – Спектры ВИМС системы SiO₂(120 нм)/Si, облученной ионами Kr⁺ с дозой 1·10¹⁶ см⁻², до отжига, в сравнении с профилем распределения ионов Kr⁺, рассчитанным в программе SRIM

Наличие механических напряжений после имплантации Kr⁺ подтверждается данными рентгеновской дифракции. На рисунке 63 приведены дифрактограммы образцов SiO₂(120 нм)/Si до имплантации, после имплантации и после постимплантационного отжига при 800 °C. Для

исходного образца SiO₂/Si наблюдается пик при $2\theta = 69,2057$ °, соответствующий дифракции (400) от подложки Si. Кривая 2θ - ω и кривая качания от исходного образца SiO₂/Si (не приведено) имеют симметричный вид, что указывает на отсутствие напряженного слоя. После облучения кривая 2θ - ω (рисунок 63) и кривая качания (не приведено) принимают несимметричный вид, возникает плечо при меньших углах по отношению к пику от подложки Si. Это указывает на действие напряжений сжатия в латеральном направлении в приповерхностном слое Si [202,203]. После отжига плечо исчезает, что свидетельствует о снятии напряжений. Если обычно при облучении кремния это происходит за счет образования протяженных дефектов типа дислокаций [203], то в нашем случае, при имплантации системы SiO₂(120 нм)/Si с дозой Kr⁺ 5·10¹⁶ см⁻², это обусловлено образованием фазы 9R-Si.



Рисунок 63 – Дифрактограммы исходного образца SiO₂(120 нм)/Si - 1, облученного ионами Kr⁺ с дозой $1\cdot 10^{16}$ см⁻² до - 2 и после отжига 800 °C – 3

3.3.2 Влияние ориентации подложки

В разделе 3.3.1 был рассмотрен случай образования фазы 9R-Si при облучении системы SiO₂(120 нм)/Si ионами Kr⁺ с энергией 80 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² с последующим отжигом при 800 °C, когда ориентация поверхности подложки кремния была (100) (см. рисунок 58). При этом *включения* данной фазы формировались в подложке Si на границе с плёнкой, а толщина области, содержащей такие включения, составляла ~ 15 нм. В этом разделе рассмотрены случаи формирования фазы 9R-Si при облучении системы SiO₂(120 нм)/Si ионами Kr⁺ с энергией 80 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² с последующим отжигом при 800 °C для *двух других ориентаций* – (112) и (111). (Для образца Si (111) методом ПЭМ было установлено, что плоскости (111) несколько разориентированы относительно поверхности и составляют с ней угол 4°).

На рисунке 64а приведено изображение ВРПЭМ для образца с ориентацией поверхности (112). На изображении видны массивы («пачки») непосредственно примыкающих друг к другу дефектов упаковки, которые, согласно литературным данным (см. глава 1) можно рассматривать как включения фазы 9R-Si (рисунок 64в). Для этой ориентации семейство плоскостей {111} материнской фазы 3C-Si, преобразованное в семейство {001} фазы 9R-Si, составляет значительно меньший угол с поверхностью, чем в случае образца с ориентацией (100) (см. рисунок 58). На картине дифракции (рисунок 646), снятой с участка среза диаметром ~ 150 нм (в этом случае под электронный пучок попадали разные участки образца, как содержащие модифицированную структуру, так и не содержащие ее), наблюдаются дополнительные (по отношению к дифракции от (111) 3C-Si) рефлексы, которые расшифровываются как брэгговские отражения от семейства плоскостей 9R-Si с индексами (003) и (006). В отличие от образца Si с ориентацией (100), слой фазы 9R-Si в данном случае является практически *непрерывным*, что дополнительно проверено с помощью съемок с многих участков среза. Толщина данного слоя составляет ~15 нм, как и в случае облучения образца с ориентацией (100).

Картина ВРПЭМ и дифракция для образца с номинальной ориентацией поверхности (111), подвергнутого облучению и последующему отжигу, представлена на рисунке 65. Как и для образца с ориентацией (112), в подложке на границе с пленкой наблюдается практически непрерывный слой фазы 9R-Si. Толщина этого слоя составляет ~ 10 нм. Наличие фазы 9R-Si было установлено как путем измерения межплоскостных расстояний на картине ВРПЭМ, так и по дифракционной картине – наличию дополнительных рефлексов (рисунок 65б).



Рисунок 64 – Снимок ВРПЭМ поперечного среза (110) образца SiO₂/Si (112), облученного ионами Kr⁺, с последующим отжигом (а), картина дифракции этого образца, снятая с участка среза диаметром ~ 150 нм (индексы соответствуют фазе 3C-Si, а красными стрелками указаны дополнительные рефлексы типа (003) и (006), хакрактеризующие фазу 9R-Si) (б) и увеличенное изображение участка фазы 9R-Si (в)

Выше было высказано предположение, что образование фазы 9R-Si обусловлено сдвигом атомных плоскостей за счет возникновения механических напряжений в аморфизованном слое Si. Различия между случаями облучения образцов с разной ориентацией поверхности можно интерпретировать следующим образом. При прочих равных условиях сдвиг плотноупакованных плоскостей под действием силы, обусловленной напряжениями, тем вероятнее, чем больше величина проекции вектора силы на данное семейство плоскостей, то есть чем меньше угол между вектором латеральной силы и семейством. Вектор силы, связанной с латеральным напряжением, направлен параллельно поверхности образца. Поэтому на семейство плоскостей 3C-Si {111} в случае образца с номинальной ориентацией (111),

образующее с поверхностью угол 4 °, сила оказывает наибольшее действие, и формирование фазы 9R-Si для этой ориентации выражено сильнее, чем для двух других ориентаций. Для образца с ориентацией поверхности (112) наименьший угол семейства {111} с поверхностью составляет 20 °; это больше, чем для образца с ориентацией поверхности (111), но меньше, чем для образца с ориентацией (100), для которого номинальный угол семейства {111} 3C-Si с поверхностью составляет 54°. Поэтому наихудшие условия для скольжения имеют место для ориентации (100). В этом случае, действительно, наблюдаются лишь отдельные включения, а не сплошной слой 9R-Si. В случае образца (112) одно из семейств {111} 3C-Si ориентировано перпендикулярно поверхности; для него угол вектора латеральной силы с семейством равен 90°, поэтому соответствующие включения 9R-Si не наблюдаются.



Рисунок 65 – Снимок ВРПЭМ поперечного среза (110) образца SiO₂/Si (111), облученного ионами Kr⁺, с последующим отжигом (а), картина дифракции этого образца, снятая с участка среза диаметром ~ 200 нм (б) и увеличенное изображение участка фазы 9R-Si (в)

3.4 Облучение Si ионами Kr⁺ и O⁺

При имплантации ионов Kr^+ в систему SiO₂/Si, в случае, когда средний проецированный пробег ионов меньше толщины пленки, и лишь малая доля имплантированных атомов долетает до подложки, основным фактором образования дефектов в Si являются выбитые из пленки в подложку атомы отдачи — кремний и кислород (рисунок 59). При этом в подложке Si формируется аморфный слой, содержащий большую концентрацию атомов отдачи кислорода, который способствует созданию механических напряжений. Чтобы проверить роль кислорода и наличия плёнки SiO₂, как поставщика этих атомов, рассмотрим случай облучения кремния без оксидного слоя, облученного ионами Kr^+ и O⁺ с низкими энергиями.

Для формирования в кремнии аморфного слоя использовалась имплантация ионов Kr⁺ с энергией 9 кэВ и дозой 2,5·10¹⁶ см⁻². Согласно расчетам в программе SRIM, при таких параметрах облучения $R_p = 12$ нм, а $\Delta R_p = 4$ нм (рисунок 66а). Внесенная в упругих столкновениях плотность энергии достигает значения 5·10²³ эВ/см³, необходимого для полной аморфизации подложки Si [192], до глубины ~ 20 нм (рисунок 66б). Имплантация ионов O₂⁺ проводилась с энергией 6 кэВ и дозой 1·10¹⁵ см⁻². При этом, согласно расчетам в программе SRIM (рисунок 66а), формируется профиль с концентрацией ионов кислорода ~ 2·10²¹ см⁻³ в максимуме распределения (до глубины ~ 10 нм).



Рисунок 66 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения ионов Kr⁺ и O⁺ в кремнии (а) и профиль плотности энергии смещения (б)

На рисунке 67а приведен снимок ВРПЭМ образца после указанного облучения и отжига при 800 °C (30 мин). На снимке виден нарушенный (рекристаллизованный) слой Si толщиной ~ 20 нм (а также тонкий, отличающийся по контрасту слой толщиной ~ 3 нм, который, по-

видимому, представляет собой естественный оксид). Внутри рекристаллизовавшегося слоя видны редкие включения фазы 9R-Si (в области толщиной ~ 10 нм). О наличии данной фазы свидетельствует наличие дополнительных рефлексов на картине Фурье-преобразования выделенного на снимке ВРПЭМ участка (рисунок 67б).



Рисунок 67 – Снимок ВРПЭМ поперечного среза образца Si (100), облученного ионами Kr⁺ и O₂⁺, после отжига при 800 °C (а) и картина Фурье-преобразования для выделенной квадратом области (б). (желтыми кружками обозначены рефлексы 3C-Si, а красными стрелками – дополнительные рефлексы)

Таким образом, при совместной имплантации Kr^+ и O^+ с низкими энергиями (такое облучение в известной степени имитирует условия, имеющие место в случае облучения Kr^+ системы SiO₂/Si) также удается сформировать фазу 9R-Si, но менее эффективно. Существенно меньшую эффективность гексагонализации в случае облучения ($Kr^+ + O^+$) по сравнению со случаем облучения через плёнку SiO₂ (120 или 140 нм), можно объяснить тем, что при наличии плёнки, помимо напряжений, создаваемых ионной бомбардировкой кремния, присутствуют напряжения, обусловленные плёнкой (напряженной за счет присутствия примесных атомов и за счет разных коэффициентов термического расширения SiO₂ и Si). Кроме того, облучение через плёнку создает больший градиент концентрации радиационных дефектов в приграничном слое кремния (по сравнению с облучением кремния без пленки), комплексы которых могут также создавать механические напряжения в рекристаллизованном слое Si (см. пункт 3.3.1).

3.5 Особенности структуры 9R-Si, определяющие ее преимущественное формирование при гексагонализации кремния

Формирование в нашем случае именно 9R-Si фазы при гексагонализации 3C-Si вместо наиболее распространенной лонсдейлитной фазы 2H-Si можно объяснить следующим образом.

В отличие от традиционных методик, в которых производится нанесение слоев на различные подложки, в нашем случае новая фаза образуется в результате структурной

перестройки исходной кубической фазы. В таком случае определяющим фактором является энергия, затраченная на перестройку порядка чередования плотноупакованных плоскостей. Чем больше число таких плоскостей вдоль нормали к плоскости (111) ЗС-Si изменяют свое положение при переходе к новой фазе, то есть чем больше степень гексагонализации, тем большая энергия для этого затрачивается. Поскольку для 9R-Si степень гексагонализации равна 2/3, а для 2H-Si – единице, перестройка фазы 3C-Si в 9R-Si является более энергетически выгодной.

Проиллюстрируем вышесказанное, рассмотрев подробно атомные структуры фаз 3С-, 2H- и 9R-Si (рисунок 68). Из сравнения видно, что элементарная ячейка 9R-Si, если её рассматривать вдоль главной оси (001), характеризуется в своей верхней и нижней частях тем же расположением атомов, что и утроенная алмазоподобная ячейка (3×3C-Si). Это снижает энергию, которая затрачивается на образование фазы 9R-Si внутри исходной матрицы. Что касается элементарной ячейки фазы 2H-Si, для подобного согласования с двойной алмазной упаковкой следует заменить двукратную ячейку 2×(3C-Si) на трёхкратную 3×(2H-Si), что менее энергетически выгодно.

Казалось бы, фазы 4H-, 15R-, 6H- и более сложные, которые обладают меньшей гексагональностью, чем 9R, должны быть более энергетически выгодными, чем 9R-Si. Однако, это справедливо только для неограниченных систем. В случае встраивания одной фазы в другую существенную роль играет еще и энергия межфазной границы: согласование ячеек 3×3С и 9R приводит к уменьшению энергии межфазной границы.



Рисунок 68 – Фрагменты атомной структуры политипов Si: кубическая (3×3C) (a), гексагональная (3×2H) (б), 9R-Si (в)

3.6 Расчет зонной структуры фазы 9R-Si

Согласно компьютерным расчётам [101,102,105,110,113,114,116,117,118,119,120], большинство гексагональных политипов кремния, также как кубический кремний, являются непрямозонными полупроводниками. Однако, вероятность излучательных процессов для таких политипов выше, чем для 3C-Si, за счет уменьшения ширины запрещенной зоны и уменьшения момента импульса, необходимого для осуществления межзонного перехода. В литературе отсутствуют данные о расчёте зонной структуры политипа 9R-Si. Поэтому в рамках диссертационной работы был выполнен первопринципный расчет (DFT) электронной структуры гексагональной фазы 9R-Si. Элементарная ячейка 9R-Si моделировалась в гексагональной системе координат с параметрами a = 0,384 нм и c = 2,822 нм, соответственно, основываясь на результатах исследования структуры экспериментальных образцов.

Результаты расчета, приведенные на рисунке 69, показывают, что объемный 9R-Si является *непрямозонным* полупроводником (максимум валентной зоны расположен в точке Γ , минимум зоны проводимости – в точке M на границе зоны Бриллюэна) с запрещенной зоной $E_g = 1,06$ эВ и прямой энергетической щелью $E_{\Gamma} = 1,7$ эВ.



Рисунок 69 – Зонная структура 9R-Si, рассчитанная методом DFT

Стоит отметить, что ранее в [197] методом спектроскопии потерь валентных электронов (VEELS) также было установлено, что 9R-Si является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 1,1\pm0,1$ эB. Это согласуется с результатами расчётов, выполненных в рамках данной работы.

Выводы по главе 3

1) При облучении подложек Si (100) ионами Ga⁺ и N⁺ с аморфизующими дозами последующий отжиг при 900 °C приводит к неполной рекристаллизации аморфного слоя. Рекристаллизованные области содержат кристаллиты гексагональной 9R-Si. фазы Существенное снижение скорости рекристаллизации объясняется наличием в аморфном слое большой концентрации атомов азота. Это также приводит к генерации механических напряжений в аморфном слое за счет образования связей Si-N. Напряжения являются одним из приводящих к формированию гексагональной 9R-Si в факторов, фазы процессе рекристаллизации аморфного слоя во время отжига.

2) Использование ионно-синтезированной плёнки Si_3N_4 на поверхности Si при облучении ионами Ga⁺ и N⁺ способствует образованию областей фазы 9R-Si в рекристаллизованном слое. Однако, в этом случае, как и без пленки Si_3N_4 , они имеют вид изолированных включений, хаотично расположенных в матрице кубического кремния.

3) Облучение системы SiO₂/Si ионами Ga⁺ и N⁺, когда средний проецированный пробег ионов меньше толщины плёнки SiO₂, также приводит к формированию аморфной фазы и образованию в результате постимплантационного отжига включений фазы 9R-Si в подложке Si на границе с плёнкой SiO₂ (если при этом соблюдено надлежащее соотношение между толщиной пленкии и пробегом ионов).

4) Облучение системы SiO₂/Si химически инертными ионами Kr⁺ при таких же параметрах облучения и отжига, как в случае имплантации Ga⁺, не приводит к образованию фазы 9R-Si вследствие различного уровня дефектности в подложке кремния. Однако, корректировка толщины плёнки SiO₂ с учетом среднего проецированного пробега Kr⁺ позволяет достичь формирования данной фазы.

5) Продемонстрирована ключевая роль образования аморфного слоя в подложке Si под пленкой SiO₂ в формировании фазы 9R-Si. Другим ключевым фактором являются механические напряжения, действующие во время рекристаллизации. Одним из факторов, создающих напряжения, являются атомы отдачи кислорода, эмитированные при облучении системы SiO₂/Si из пленки в подложку.

6) Ориентация поверхности исходных подложек Si оказывает влияние на эффективность формирования фазы 9R-Si в подложке на границе с пленкой. В случае ориентации (100) формируются лишь включения данной фазы, а в случае ориентаций (112) и (111) – практически сплошной слой 9R-Si. Предполагается, что зависимость от ориентации связана с величиной угла между семейством плоскостей {111} 3C-Si и облучаемой поверхностью: чем меньше этот

угол, тем больше связанная с механическими напряжениями сила, действующая на семейство плоскостей {111}.

7) С помощью опыта по облучения подложек не покрытого пленкой кремния ионами Kr^+ и O⁺ с низкими энергиями показана влияние плёнки SiO₂ при облучении системы SiO₂/Si на эффективность формирования фазы 9R-Si. В этом случае плёнка SiO₂ играет двоякую роль – она является поставщиком атомов отдачи кислорода в подложке кремния, а также вызывает генерацию дополнительных напряжений в подложке кремния при отжиге за счет присутствия примесных атомов и за счет разных коэффициентов термического расширения SiO₂ и Si.

8) Приведены энергетические аргументы для объяснения преимущественного образования фазы 9R-Si по сравнению с другими гексагональными политипами кремния.

9) Первопринципные расчеты зонной структуры для политипа 9R-Si, показали, что фаза является непрямозонным полупроводником с запрещенной зоной $E_g = 1,06$ эВ и прямой энергетической щелью $E_{\Gamma} = 1,7$ эВ.

Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [A1-A3, A6, A11-A13].

ГЛАВА 4. Закономерности фотолюминесценции системы SiO₂/Si, подвергнутой ионному облучению

В соответствии с целью данной работы были исследованы светоизлучающие свойства имплантированных слоев системы SiO₂/Si в спектральном диапазоне от 1000 до 1650 нм.

На рисунке 70 приведены спектры ФЛ образца SiO₂(120 нм)/Si, облученного ионами Kr⁺ с энергией 80 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{16}$ см⁻², с последующим отжигом при 800 °C, для которого наблюдалось образование фазы 9R-Si (глава 3, рисунок 58). В спектре ФЛ наблюдается линия с максимумом на длине волны $\lambda \approx 1240$ нм (1 эВ). Положение данной линии близко к расчетной ширине запрещенной зоны 9R-Si (глава 3, пункт 3.6), поэтому можно было предположить, что именно включения этой фазы являются источником данной ФЛ. Однако, как показано ниже, это предположение оказалось преждевременным.



Рисунок 70 – Спектры ФЛ образца SiO₂(120 нм)/Si, облученного ионами Kr⁺, с последующим отжигом при 800 °С до (1) и после (2) стравливания плёнки SiO₂

Поскольку стравливание плёнки SiO₂ в растворе HF не привело к существенным изменениям интенсивности ФЛ рассматриваемой линии (рисунок 70), эта линия ФЛ не связана с возможной люминесценцией слоя диоксида кремния. Незначительное снижение интенсивности ФЛ после стравливания SiO₂ можно объяснить образованием оборванных связей на поверхности подложки Si, которые служат центрами безызлучательной рекомбинации.

Для установления природы наблюдаемой ФЛ и ее закономерностей был проведен ряд исследований по влиянию различных факторов. Результаты этих исследований представлены ниже.

4.1 Влияние толщины пленки SiO2 и дозы ионов Kr⁺ на фотолюминесценцию

Для выяснения влияния параметров исходных структур и режимов имплантации на ФЛ системы SiO₂/Si производилась имплантация ионов Kr⁺ в образцы SiO₂/Si с различной толщиной пленки SiO₂ в диапазоне 50 – 220 нм и с вариацией дозы ионов в диапазоне $5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{17}$ см⁻². Далее проводился отжиг облученных структур при температуре 800 °C (30 мин) в атмосфере N₂.

Использованные условия эксперимента обеспечивали различное расположение профилей распределения ионов (рисунок 71а) и радиационных дефектов (рисунок 71б) относительно границы раздела пленка/подложка.



Рисунок 71 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения имплантированного Kr⁺ (80 кэВ, доза 5·10¹⁶ см⁻²) (а) и радиационных дефектов (вакансий и междоузельных атомов без учета их рекомбинации) (б) в системе SiO₂/Si. Штрихами показаны границы раздела пленка/подложка для использованных толщин SiO₂. Отсчет глубины на рисунке 716 – от границы раздела SiO₂ и Si

Исследования люминесцентных свойств облученных образцов после отжига показало наличие линии ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм для большинства режимов облучения. Рассмотрим более подробно каждый случай. На рисунке 72 приведена зависимость интенсивности ФЛ линии при $\lambda \approx 1240$ нм от толщины плёнки SiO₂ и дозы облучения. При малых дозах (5·10¹⁵, 1·10¹⁶ и 2·10¹⁶ см⁻²) для образца с минимальной толщиной пленки наблюдается слабая люминесценция. С ростом толщины пленки интенсивность ФЛ увеличивается, достигает своего максимума при толщине 120 нм, затем снижается, и ФЛ полностью исчезает для образца с пленкой

максимальной толщины. При облучении Kr^+ с дозой $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² ФЛ обнаруживается только начиная с толщины пленки, равной 80 нм, достигает максимума для образца с толщиной пленки 160 нм, и присутствует лишь в виде слабого пика для образца с толщиной SiO₂, равной 220 нм. Наконец, для самой большой использованной дозы люминесценция наблюдается только для образцов с максимальными толщинами пленки 120 и 160 нм и практически не наблюдается для образца с толщиной SiO₂, равной 220 нм. Люминесценции в области, соответствующей межзонным переходам в 3C-Si (~ 1100 нм), не наблюдалось ни в одном образце. Это свидетельствует о том, что при определенных условиях наши образцы обладают лучшими излучательными свойствами по сравнению с необлученным кремнием.



Рисунок 72 – Зависимости интенсивности ФЛ в максимуме при $\lambda \approx 1240$ нм от дозы для образцов SiO₂/Si с различными толщинами пленок SiO₂

Изменение интенсивности ФЛ с ростом *дозы* ионов Kr⁺ существенно различается для образцов SiO₂/Si с различной толщиной пленок SiO₂. Для малых толщин (50 и 80 нм) наблюдается тенденция уменьшения интенсивности ФЛ с увеличением дозы. Для образцов с толщиной пленки 120 и 160 нм наблюдается значительный рост интенсивности ФЛ с увеличением дозы Kr⁺ до $1 \cdot 10^{16}$ и $5 \cdot 10^{16}$ см⁻², соответственно, и последующий спад при дальнейшем увеличении дозы. Для образца с толщиной пленки 220 нм эта тенденция сохраняется, однако, интенсивность ФЛ оказывается очень низкой.

Уже из приведенных данных можно сделать предварительный вывод о природе наблюдаемой ФЛ. В главе 3 показано, что образования фазы 9R-Si *не происходит* для образцов SiO₂/Si, облученных ионами Kr⁺ с дозой $5 \cdot 10^{16}$ см⁻², в которых толщина плёнки SiO₂ $h \ge 160$ нм

(рисунок 54), а также для образцов SiO₂/Si с толщиной плёнки SiO₂ h = 120 нм, облученных с дозой $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² (рисунок 60). Для этих образцов линия ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм тем не менее наблюдается, (а в случае облучения системы SiO₂(120 нм)/Si ионами Kr⁺ с дозой $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², ФЛ оказывается даже наиболее интенсивной). Это указывает на то, что за данное излучение ответственна не фаза 9R-Si, а светоизлучающие центры, связанные с радиационными дефектами, возникающими в подложке кремния при облучении (см. ниже).

Исследования, описанные в главе 3, установили формирование тонкого аморфного слоя в подложке Si на границе с SiO₂ под действием облучения (рисунок 57 и рисунок 60). Известно [204,205], что в рекристаллизованном в процессе твердофазной эпитаксии кремнии точечные дефекты практически отсутствуют, однако слой кристаллического (не аморфизованного, но нарушенного) кремния, прилегающий к аморфной области, содержит большое количество комплексов точечных дефектов. Преимущественно это дефекты междоузельного типа, поскольку профиль междоузельных атомов после имплантации смещен относительно профиля вакансий в сторону объема [204,206]. Предполагается [207], что обогащение указанного слоя междоузельными атомами во время имплантации происходит также за счет выбивания атомов Si из аморфного слоя при недостатке вакансий, с которыми междоузельные атомы могли бы рекомбинировать во время отжига. В результате на глубинах, превышающих толщину аморфнго Si, формируются так называемые – end-of-range (EOR) дефекты [92,204,205]. В зависимости от параметров имплантации и отжига там могут формироваться кластеры, протяженные дефекты типа $\{113\}$ или дислокационные петли [204].

Поскольку в нашем случае методом ПЭМ практически не были обнаружены какие-либо протяженные дефекты или дислокационные петли, то логично предположить, что за линию Φ Л при $\lambda \approx 1240$ нм ответственны именно кластеры (комплексы) точечных дефектов междоузельного типа.

Исходя из сказанного, описанные выше зависимости интенсивности $\Phi Л$ от толщины плёнок SiO₂ и дозы Kr⁺ можно объяснить конкуренцией между дефектными комплексами, служащими центрами излучательной и безызлучательной рекомбинации. Предположим, что центры излучения расположены за пределами аморфизованного слоя (кристаллизующегося при отжиге), а центры безызлучательной рекомбинации находятся преимущественно в рекристаллизованном слое. Для самых тонких пленок этот слой наиболее толстый, так как он образован ионами и атомами отдачи с достаточно большой энергией, и он наиболее сильно ослабляет $\Phi Л$. С ростом толщины пленки аморфный слой становится тоньше, и интенсивность $\Phi Л$ растет. Но при слишком большой толщине пленки, в кремний попадает слишком мало ионов и атомов отдачи, количество центров излучения падает и $\Phi Л$ ослабляется. Аналогичная немонотонная зависимость имеет место и от энергии ионов при постоянной толщине пленки. Подобным образом объясняется и зависимость от дозы. При малых дозах аморфизованный слой не образуется, а с ростом дозы растет количество дефектов, служащих центрами излучения. Но при дозах, сопровождающихся образованием аморфного слоя, последний оказывает отрицательное влияние на интенсивность ФЛ, и тем более существенное, чем больше его толщина. Поэтому с ростом дозы интенсивность ФЛ сначала возрастает, а затем уменьшается.

4.2 Определение глубины залегания светоизлучающих центров

В том, что за светоизлучающие центры с ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм, действительно ответственна не фаза 9R-Si, а дефекты, образующиеся в слоях, обогащенных междоузельными атомами, наиболее убедительно свидетельствуют результаты послойного плазмохимического травления (ПХТ) образцов SiO₂(120 нм)/Si, облученных ионами Kr⁺. Исследования проводились для двух доз – $1 \cdot 10^{16}$ и $5 \cdot 10^{16}$ см⁻². Постимлантационный отжиг проводился при 800 °C (30 мин) в атмосфере N₂. Перед ПХТ плёнка SiO₂ удалялась в растворе HF. Толщины стравленных ПХТ слоев составляли – 15, 40, 65, 80 и 100 нм. Процесс ПХТ не вносит заметных изменений структуры, которые могли бы влиять на интенсивность ФЛ [57].

Как видно на рисунке 73а, для обеих доз наблюдается полоса ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм. На рисунке 73б приведены зависимости интенсивности ФЛ от толщины стравленного слоя. Видно, что интенсивность меняется немонотонно, причем для дозы $1\cdot10^{16}$ см⁻² максимальная интенсивность наблюдается при удалении более тонкого слоя по сравнению с дозой $5\cdot10^{16}$ см⁻², с ростом дозы слой, дающий основной вклад в ФЛ, перемещается в глубь образца.



Рисунок 73 – Спектры ФЛ образцов SiO₂/Si, облученных ионами Kr⁺, с последующим отжигом при 800 °C (а) и зависимость интенсивности ΦЛ этих образцов от толщины стравленного слоя Si (б)

Как указано в главе 3 (рисунок 60а), при облучении системы SiO₂(120нм)/Si ионами Kr⁺ с дозой $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² в подложке Si образуется аморфный слой толщиной ~ 7 нм, а при облучении с дозой $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² – 25 нм (рисунок 57а). Сопоставляя данные ПЭМ и ФЛ, можно сделать вывод, что интенсивность ФЛ линии при $\lambda \approx 1240$ нм максимальна на глубине, вдвое большей толщины аморфного слоя, то есть глубже обогащенного междоузлиями слоя, который располагается у границы с аморфным слоем. Известно [92], что при облучении не покрытого пленкой кремния непосредственно у границы раздела аморфного и кристаллического слоев могут формироваться дислокационные петли за счет растворения аморфных островков, образованных под границей аморфного и кристаллического слоя. Однако, в нашем случае (см. рисунок 57а и рисунок 60а) характеризующимся очень малой толщиной и резкой границей, образования дислокационных петель менее вероятно.

Чтобы наглядно проследить связь между интенсивностью ФЛ и степенью структурных нарушений на разных глубинах, на рисунке 74 зависимости интенсивности ФЛ от толщины стравленного слоя для двух доз нанесены на изображения СПЭМ. (Степень потемнения на таких изображениях связана со степенью дефектности, что создает контраст по сравнению с бездефектным материалом [208]). При большой дозе – 5·10¹⁶ см⁻² (рисунок 74б) наблюдается сплошной темный слой толщиной ~ 50 нм, который на глубинах до ~ 25 нм от поверхности кремния, содержит включения фазы 9R-Si (рисунок 58a). Вероятно, примыкающий к пленке SiO₂ слой толщиной менее 50 нм не вносит большого вклада в ФЛ вследствие наличия в нем центров безызлучательной рекомбинации. Наличие этого слоя приводит к дополнительному ослаблению возникающей в более глубоких слоях ФЛ из-за рекомбинации электроннодырочных пар (экситонов), диффундирующих из менее нарушенных, более глубоких слоев. Это вызывает, во-первых, ослабление ФЛ при больших дозах, во-вторых, приводит к сдвигу вглубь максимума на зависимости интенсивности ФЛ от толщины стравленного слоя (рисунок 73). На глубине ~ 50 нм от поверхности темный контраст менее выражен, и там расположен максимум ФЛ. Следовательно, на этой глубине достаточно высока концентрация междоузельных атомов Si, формирующих центры ФЛ, и в то же время низкая концентрация центров безызлучательной рекомбинации.

Для меньшей дозы (1·10¹⁶ см⁻²) на снимке СПЭМ (рисунок 74а) просматриваются два максимума темного контраста: первый максимум непосредственно примыкает к границе пленки SiO₂ – вероятно он связан со скоплением дефектов вакансионного типа, а второй максимум – это обогащенный междоузлиями слой, в котором преимущественно сформированы центры ФЛ.

Концентрацию собственных междоузельных атомов для каждой из этих доз оценим из расчётов в программе SRIM (рисунок 75). Видно, что на глубине, где расположен максимум интенсивности ФЛ для меньшей дозы, концентрация генерированных первичных дефектов

примерно в 4 раза больше, чем концентрация дефектов на глубине расположения максимума интенсивности для большей дозы. Этот факт, по-видимому, и служит причиной менее интенсивной ФЛ в максимуме для большей дозы. Для повышения интенсивности ФЛ нужен соответствующий баланс между концентрацией междоузельных атомов, служащих «строительным материалом» для образования светоизлучающих центров, и концентрацией дефектов, служащих центрами безылучателной рекомбинации, в пользу первой.



Рисунок 74 – СПЭМ изображения образцов SiO₂/Si, облученных ионами Kr⁺ с дозами 1·10¹⁶ см⁻² (а) и 5·10¹⁶ см⁻² (б), с последующим отжигом при 800 °C. На изображения нанесены зависимости интенсивности ФЛ от толщины стравленного слоя Si. (Изменение контраста более отчетливо просматривается на мониторе компьютера)



Рисунок 75 – Рассчитанные в программе SRIM номинальные профили распределения вакансий кремния, образованных в подложке при облучении, синими линиями отмечены глубины максимальной интенсивности ФЛ для каждой дозы
Для выяснения того, когда происходит образование центров $\Phi \Pi - do$ или *после* отжига, был проведён эксперимент со стравливанием слоя кремния толщиной 15 нм до и после отжига. Эксперимент выполнен для образца SiO₂(120 нм)/Si, облученного ионами Kr⁺ с дозой 1·10¹⁶ см⁻². Отжиг проводился при 800 °C в атмосфере N₂. На рисунке 76 приведены спектры $\Phi \Pi$ для обоих случаев. Видно, что интенсивности $\Phi \Pi$ для них в пределах погрешности практически совпадают. Отсюда можно сделать вывод, что центры $\Phi \Pi$ формируются уже во время имплантации, а в процессе отжига происходит устранение центров безызлучательной рекомбинации. Действительно, если бы центры $\Phi \Pi$ формировались во время отжига, предварительное удаление поверхностного слоя должно было существенно повлиять на формирование этих центров, поскольку при отжиге образца с неудаленным слоем из него диффундировали бы междоузельные атомы, служащие «строительным материалом» для образования центров ФЛ.



Рисунок 76 – Спектры ФЛ образцов SiO₂(120)/Si, облученных ионами Kr⁺ с дозой 1·10¹⁶ см⁻², для которых удаление слоев Si происходило до (2) и после (1) отжига при 800 °C

4.3 Зависимость фотолюминесценции от параметров постимплантационного отжига

Для более детального выяснения природы светоизлучающих центров, ответственных за излучение при $\lambda \approx 1240$ нм, целесообразно проследить за эволюцией спектров ФЛ во время постимплантационного отжига. В настоящем пункте рассмотрена зависимость ФЛ образцов

SiO₂(120 нм)/Si, облученных ионами Kr⁺ с энергией 80 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², от параметров термообработки – температуры ($T_{\text{отж}}$) и времени ($t_{\text{отж}}$) отжига.

На рисунке 77 приведены спектры ФЛ образцов, облученных в одних и тех же условиях, но отожженных при разных $T_{\text{отж}}$ в течение 30 мин. В данном эксперименте использовалась максимально возможная мощность лазерного возбуждения (120 мВт), для возможности обнаружения линий ФЛ низкой интенсивности. Для облученных, но не отожжённых образцов, ФЛ не наблюдается во всем исследуемом диапазоне. При $T_{\text{отж}} = 800$ °C наблюдается интенсивный пик ФЛ с максимумом при $\lambda \approx 1240$ нм. Из рисунка 77а видно, что данный пик начинает доминировать в спектрах при $T_{\text{отж}} = 600$ °C, с повышением $T_{\text{отж}}$ интенсивность ФЛ увеличивается в интервале 750 – 800 °C, достигает своего максимума при $T_{\text{отж}} = 800$ °C, а при $T_{\text{отж}} = 850$ °C исчезает.

Рассмотрим поведение спектров ФЛ при низких температурах отжига – в интервале 300 – 550 °С. С этой целью на рисунке 776 масштаб по оси ординат увеличен по сравнению с рисунком 77а, а на рисунке 77в показано разложение на Гауссианы спектра, полученного при $T_{\text{отж}} = 500$ °С.

При $T_{om,\infty} = 300$ °C в спектре ФЛ отчетливо наблюдаются две линии ФЛ – при $\lambda \approx 1225$ нм и $\lambda \approx 1290$ нм. Близкой по спектральному положению линией ФЛ при $\lambda \approx 1225$ нм является хорошо известная линия *W*-центров (при $\lambda = 1218$ нм (1,018 эВ)) [34]. Эта линия наблюдается при облучении кремния различными ионами, электронами и нейтронами при $T_{om,\infty} \leq 500$ °C [37], и согласно современным воззрениям [50,64], излучается комплексами I_3 , состоящими из трех междоузлий Si. Линия при $\lambda \approx 1290$ нм соответствует известной линии ФЛ так называемых S_1 -дефектов, которая связывается с излучением цепочек междоузельных атомов Si [44,67]. ФЛ S_1 -дефектов обычно возникает при имплантации ионов Si⁺ и наблюдается в интервале $350 \leq T_{om,\infty} \leq 700$ °C [67].

При температуре $T_{omx} = 350$ °С интенсивность рассматриваемых линий возрастает, а также возникают ещё две линии ФЛ – при $\lambda \approx 1400$ нм и $\lambda \approx 1671$ нм. Первая линия соответствует ФЛ S_2 -дефектов, которые обычно наблюдаются вместе с линией S_1 -дефектов [52,83]. Предполагается, что S_1 и S_2 дефекты относятся к цепочкам междоузельных атомов Si с одинаковым числом атомов, но разным их расположением в цепочке [52,83]. Линия с максимумом при $\lambda \approx 1671$ нм может быть связана с атомами кислорода, проникающими из плёнки SiO₂ при облучении (глава 3 рисунок 55); ее положение идентично положению известной *P*-линии – излучению низкотемпературных термодоноров [77,209]. Эти дефекты наблюдаются в кремнии после отжига при $300 \leq T_{omx} \leq 650$ °С, и их возникновение связывают с кислородными комплексами.



Рисунок 77 – Спектры ФЛ образцов SiO₂(120)/Si, облученных ионами Kr⁺ с дозой 1 · 10¹⁶ см⁻² и отожжённых при температурах 300 – 850 °C (*t*_{отж} = 30 мин) (a); при температурах 300 – 550 °C (б); пример разложения спектральной кривой на Гауссианы (в); зависимость интенсивности линии ФЛ при λ ≈ 1210 – 1245 нм от температуры отжига (г)

С ростом T_{omm} до 500 °С интенсивность всех линий увеличивается. При этом ширина линии $\lambda \approx 1225$ нм увеличивается, и ее форма изменяется. Разложение данной линии на Гауссианы (рисунок 77в) позволяет разделить ее на две близко расположенные спектральные линии – при $\lambda = 1211$ нм и $\lambda = 1238$ нм. Положение линии $\lambda = 1211$ нм с точностью до погрешности измерения совпадает с положением известной *W*-линии [37], а положение линии при $\lambda = 1238$ нм – с положением исследуемой нами линии при $\lambda \approx 1240$ нм (в дальнейшем мы будем ее обозначать символом W^{M} («М» –модифицированная)).

В случае отжига при $T_{omx} = 550$ °С интенсивность W линии резко уменьшается, и начинает преобладать линия W^{M} . Интенсивность линий S_1 и S_2 увеличивается, а P-линии –

111

уменьшается. Это согласуется с литературными данными о температурах отжига рассматриваемых дефектов (см. главу 1).

При дальнейшем повышении $T_{om:xc}$ линия W^{M} начинает доминировать и при $T_{om:xc} \ge 700$ °C наблюдаются только две линии – W^{M} и S_1 . Из литературных данных известно, что линия S_1 «выживает» только до $T_{om:xc} \le 700$ °C. В нашем же случае ее поведение несколько другое: при $T_{om:xc} = 600$ °C наблюдается значительный рост ее интенсивности; при дальнейшем увеличении $T_{om:xc}$ ее интенсивность сначала резко падает, затем вновь возрастает, и, наконец, она вовсе исчезает вместе с другими линиями при $T_{om:xc} = 850$ °C. Подобное немонотонное поведение Φ Л можно объяснить исходя из предположения, что в нашем случае эта линия представляет собой наложение трех линий – линии W^{M} , её фононного повторения, и линии S_1 . При $T_{om:xc} = 600$ °C усиление этой Φ Л можно объяснить ростом интенсивности линии W^{M} , а ослабление при $T_{om:xc} =$ 700 °C – исчезновением «дефектной» линии S_1 ; дальнейший рост и падение интенсивности Φ Л соответствуют поведению Φ Л W^{M} линии. Такой сценарий согласуется с данными [43], согласно которым линия Φ Л от W-дефектов наблюдается вместе с её фононной репликой при $\lambda \approx 1244$ нм (0,997 эВ).

Рассмотрим более подробно поведение интересующей нас линии W^{M} (рисунок 77г). Поскольку линии W и W^{M} находятся в непосредственной спектральной близости друг с другом, можно предположить, что за их ФЛ ответственен один и тот же дефект – комплекс из трёх междоузельных атомов типа I_3 , но отличающийся по своему поведению при отжиге и изменению температуры среды вследствие разного дефектного окружения этих комплексов. Разное дефектное окружение обусловлено разным распределением первичных дефектов – вакансий Si_V и междоузельных атомов Si_I, генерируемых в каскадах смещения. Обычно ФЛ W-центров наблюдалась в тех случаях, когда облучению ионами средних энергий подвергали кремний без покрытия [64], либо с покрытием, но при толщине последнего существенно меньшей R_p , то есть в условиях когда максимум концентрации первичных дефектов находился *внутри* подложки кремния [37] достаточно далеко от поверхности. В этом случае пространственное разделение [210] междоузельных атомов Si (I), являющихся «строительным материалом» для W-центров, и вакансий (V) относительно слабо выражено, поэтому при отжиге велика вероятность рекомбинации вакансии по крайней мере с одним из междоузельных атомов, входящих в состав центра I_3 , а это приводит к разрушению данных центров.

Разрушение комплексов *I*₃ под действием вакансий было подтверждено нашими расчётами из первых принципов с использованием программного пакета Quantum Espresso [191]. Рассматривались разные конфигурации моделируемого кристаллита – «чистый» кремний, то есть ячейка Si, состоящая из 96 атомов; кристаллит с комплексом *I*₃ для пяти разных конфигураций расположения вакансии, находящейся на разных расстояниях от комплекса *I*₃.

Для всех рассматриваемых случаев проводилась геометрическая оптимизация, при которой конфигурация атомов изменялась до тех пор, пока не достигается минимум энергии моделируемого кристаллита. Выяснилось, что энергия понижается, когда в системе образуется три соседних междоузлия, то есть образование комплекса *I*₃ является энергетически выгодным. Добавление вакансии на разныз расстояниях от *I*₃ значительно понижает энергию системы, и между *I*₃ и вакансией нет существенного потенциального барьера, который бы предотвращал рекомбинацию вакансии и одного из междоузлий, приводящей к разрушению центра *I*₃.

Другая ситуация реализуется в нашем случае при облучении системы SiO₂/Si, когда R_p существенно меньше толщины плёнки. Поскольку в слое Si, в котором образуются центры I_3 в нашем случае расположено меньше вакансий и безызлучательных центров типа V_n [50,52], это приводит к возрастанию стойкости центров типа I_3 по отношению к отжигу

Наблюдаемые в эксперименте по влиянию $T_{\text{отж}}$ два максимума $\Phi \Pi - W$ и W^{M} (рисунок 77в) можно объяснить тем, что в области, обогащённой междоузельными атомами Si, находящейся непосредственно под границей аморфного и кристаллического слоя, расположены обычные («классические») W-дефекты, а модифицированные (W^{M} -дефекты) находятся на некотором расстоянии от этого слоя (см. пункт 4.2). При отжиге W-центры, находящиеся в более дефектной области, распадаются, образуя более сложные дефекты, например, S-центры, $\Phi \Pi$ которых наблюдается после исчезновения пика от W центров. С повышением температуры до 700 °C S-центры также распадаются. При этом W^{M} -центры, находящиеся в более глубоких слоях подложки, сохраняются вплоть до $T_{\text{отж}} = 800$ °C. Что касается спектрального сдвига линии W^{M} относительно W, его можно объяснить тем, что меньшие локальные напряжения, вносимые комплексами V_n , располагающимся в непосредственной близости от центров I_3 , вызывают сдвиг. В нашем случае, как сказано выше, центров V_n меньше, поэтому и величина сдвига другая, чем в случае W-линии. Такой сдвиг для W-линии в длинноволновую сторону часто упоминается в литературе и тоже связывается с возникновением локальных напряжений (см., например, [34,42]).

Рассмотрим поведение спектров ФЛ имплантированных образцов от времени отжига $t_{\text{отж}}$ при постоянной $T_{\text{отж}} = 800$ °C (рисунок 78). При $t_{\text{отж}} = 5$ минут спектр ФЛ по форме практически совпадает с таковым после отжига 600 °C (30 мин). По-видимому, за 5 минут кювета с образцом не успела нагреться до установленной температуры 800 °C (об этом свидетельствовали показания термопары). При увеличении времени отжига интенсивность линии W^{M} -центров сначала резко возрастает при $t_{\text{отж}} = 15$ мин, а затем падает, и линия исчезает постностью после 120 минут отжига. Такое поведение линии W^{M} при вариации времени отжига для $T_{\text{отж}} = 800$ °C обусловлено тем, что эта температура близка к критической температуре распада W^{M} -центров. Таким образом, оптимальные условия отжига (в том числе, его продолжительность), при

которых обеспечивается максимальное количество центров ФЛ и минимальное число центров безызлучательной рекомбинации, близки к условию: $T_{\text{отж}} = 800 \text{ °C}$ и $t_{\text{отж}} = 15$ мин.



Рисунок 78 – Спектры ФЛ образцов SiO₂(120)/Si, облученных ионами Kr⁺ с дозой 1·10¹⁶ см⁻² и отожжённых при температуре 800 °С с разным временем отжига

Интенсивность линии при $\lambda \approx 1290$ нм с $t_{\text{отж}}$ изменяется аналогично интенсивности линии от W^{M} -центров. Это согласуется с предположением о том, что линия при $\lambda \approx 1290$ нм возникает в результате наложения двух линий – S_1 и фононного повторения W^{M} – линии.

Итак, образование W^{M} центров, по аналогии с «классическими» W-центрами, происходит уже в процессе облучения, однако центры безызлучательной рекомбинации, созданные радиационными дефектами, подавляют их ФЛ. При отжиге, с увеличением температуры и/или времени отжига, происходит восстановление структурного совершенства и образование крупных комплексов, например, S-центров. При дальнейшем отжиге эти центры исчезают, а существенного распада W^{M} дефектов ещё не происходит (до определенной критической температуры). При этом, интенсивность ФЛ W^{M} центров растет за счет отжига центров безызлучательной рекомбинации. Интересно, что при 800 °C наблюдается аномально большой скачок интенсивности ФЛ. Возможно, при этой температуре в подложке Si возникают высокотемпературные кислородные термодоноры [80,81], которые в этом случае могут служить источником дополнительных междоузельных атомов Si, увеличивая тем самым количество W^{M} , либо их преобразование в дислокационные петли, образование которых часто наблюдается в облученном Si при $T_{\text{отж}} \approx 900$ °C [92].

4.4 Зависимость интенсивности фотолюминесценции при 1240 нм от условий измерения

Для изучения условий возбуждения линии ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм проводилось воздействие синим лазером ($\lambda = 408$ нм) при различных температурах измерения с регулировкой мощности. Результаты представлены для образца кремния с плёнкой SiO₂ толщиной 160 нм, облученного ионами Kr⁺ с энергией 80 кэВ и дозой 5·10¹⁶ см⁻², после отжига при 800 °C (30 мин).

На рисунке 79 приведен спектр ФЛ, снятый при 9 К, при возбуждении с мощностью 60 мВт. Наблюдаются три полосы Φ Л. Относительно слабая коротковолновая полоса при $\lambda = 1127$ нм (1,1 эВ), судя по литературным данным [4,212], связаная с межзонным излучением экситонов в 3C-Si. Интенсивность этой полосы практически линейно растет с ростом мощности лазера и падает с температурой выше 8 К (рисунок 80). Поскольку свободный экситон состоит из электронов и дырок, далеко разнесенных друг от друга в k-пространстве, вероятность их рекомбинации мала, так что за время жизни свободного экситона велика вероятность его захвата на дефектах кристалла; с повышением температуры вероятность распада экситона увеличивается, а освободившаяся электронно-дырочная пара безызлучательно рекомбинирует. Этим объясняется низкая интенсивность и быстрое затухание линии при $\lambda = 1127$ нм. Интенсивная линия $\Phi \Pi$ при $\lambda = 1233$ нм относится, как сказано ранее, к $\Phi \Pi W^{M}$ центров. Обращает на себя внимание, что линия *W*^M гораздо интенсивнее, чем линия для межзонных переходов; этот важный факт ещё раз свидетельствует об улучшении светоизлучающих свойств кремния, чего мы и добивались. Третья полоса – при $\lambda = 1315$ нм является фононной репликой *W^M*. Спектральный сдвиг линии *W^M* (см. рисунок 81) с повышением температуры измерения обусловлен температурной зависимостью ширины запрещенной зоны 3C-Si [89,213]. Чтобы удостовериться в этом, обратимся к формуле зависимости ширины запрещенной зоны кремния от температуры:

$$E_{\rm g}(T) = E_{\rm g}(0) - \alpha T^2 / (T + \beta),$$
 (4)

где α – температурный коэффициент линейного расширения, зависящий от степени легирования вещества, β – температура Дебая (β = 640 K).

Зависимость энергетического положения уровня *W*^M центров от температуры запишется в виде:

$$E_{\rm W}^{\rm M} = E_{\rm g} - 0.164 = 1.006 - \alpha T^2 / (T + \beta)$$
(5)

Полученная с помощью этой формулы кривая, при некотором отклонении от табличного значения *α* (что в данном случае оправдано, поскольку состав приповерхностных слоев Si изменен), хорошо описывает экспериментальные данные (рисунок 81).



Рисунок 79 – Спектр ФЛ образца SiO₂(160)/Si, облученного ионами Kr⁺ с дозой 5 · 10¹⁶ см⁻², с последующим отжигом при 800 °С (30 мин). Мощность возбуждения 60 мВт

На рисунке 80a представлена *температурная* зависимость интегральной интенсивности полосы W^{M} при различных мощностях лазера. Видно, что при низких мощностях зависимость немонотонна: в области низких температур интенсивность растет с температурой, а затем снижается. С увеличением мощности лазера участок роста интенсивности становится менее выраженным, и при достаточно больших мощностях температурное гашение наблюдается во всем исследованном диапазоне температур.

Поведение интегральной интенсивности ФЛ от *мощности* лазера зависит от температуры измерения (рисунок 80б). При низких температурах интенсивность возрастает с увеличением мощности, а затем снижается; при более высоких температурах с ростом мощности возбуждения интенсивность увеличивается монотонно, но нелинейно и выходит на уровень насыщения.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Поскольку линии ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм соответствует уровень, образованный в запрещенной зоне кремния дефектами типа W^{M} , интенсивность его ФЛ должна зависеть от концентрации неравновесных носителей





Рисунок 80 – Зависимость интегральной интенсивности линий ФЛ *W*^M-центров и 3C-Si от температуры измерения (а) и мощности возбуждения лазера (б)



Рисунок 81 – Зависимость положения линии *W*^M центров от температуры измерения: кружками показаны экспериментальные точки, а линией – расчётная кривая (формула (5))

Начнем с закономерности изменения интенсивности ФЛ от температуры при низких мощностях возбуждения (P = 5 и 20 мВт). Прежде всего, резонно предположить, что ввиду малой величины отношения между толщиной слоя, в котором находятся центры W^{M} (~ 60 нм), и эффективной толщиной слоя 3C-Si, в котором происходит поглощение лазерного излучения $h_{abs} \sim \gamma^{-1} \sim 200$ нм [4,214], где γ – коэффициент поглощения света в 3C-Si при λ = 405 нм, концентрация неравновесных носителей в слое, содержащем W^{M} центры, определяется «подкачкой» неравновесных носителей, возбужденных в подложке 3C-Si. При низких

температурах по крайней мере часть неравновесных носителей заряда, возбужденных в 3C-Si, образуют экситоны, которые захватываются донорными примесями (в нашем случае обусловленые фосфором, высокотемпературными термодонорами, кислородом, И неконтролируемыми примесями и дефектами). Связанные экситоны не участвуют в диффузии и, следовательно, в «подпитке» светоизлучающего слоя. С ростом температуры связанные экситоны в объеме образца распадаются или, отрываясь от центров захвата, переходят в свободное состояние, в результате чего «подпитка» носителями усиливается, что приводит к увеличению интенсивности ФЛ. Вместе с тем, с ростом температуры усиливается роль конкурирующего процесса, а именно – температурного гашения ФЛ, связанного с безызлучательными переходами в 3C-Si. При достаточно высоких температурах этот фактор становится преобладающим, и интенсивность ФЛ падает с температурой (рисунок 81а).

Интересно, что участок роста интенсивности ФЛ с температурой выражен лишь при малых мощностях возбуждения. Этот факт, по-видимому, связан с тем, что роль указанного выше процесса образования связанных на центрах внутри 3C-Si экситонов с ростом мощности снижается вследствие изменения степени заполнения этих центров носителями заряда при смещении квазиуровня Ферми.

Наличием конкурирующего процесса, влияющего на интенсивность $\Phi Л$, объясняется и наблюдаемая зависимость интенсивности от мощности *P* возбуждения (рисунок 80б). С ростом *P* увеличивается концентрация носителей на излучательном уровне, что приводит в области низких температур к усилению процесса Оже-рекомбинации, и при достаточно больших значениях *P* вызывет спад интенсивности: вероятность Оже-процесса квадратично растет с концентрацией носителей заряда. При более высоких температурах концентрация носителей заряда на излучательном уровне снижается (из-за температурного сдвига уровня Ферми), в результате чего спада интенсивности не наблюдается.

4.5 Влияние типа проводимости и степени легирования подложки Si на фотолюминесценцию

Для выяснения влияния вида подложки на интенсивность ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм использовались образцы SiO₂(160)/Si, облученные ионами Kr⁺ с энергией 80 кэВ и дозой 5·10¹⁶ см⁻², после отжига при 800 °C (30 мин), для которых варьировались тип проводимости и концентрация примеси. В нашем распоряжении имелись подложки Si с ориентацией поверхности (100) *n*-типа, с разной концентрацией примеси фосфора – КЭФ-0,005 ($n \sim 10^{19}$ см⁻³), КЭФ-4,5 ($n \sim 10^{15}$ см⁻³) и КЭФ-15 ($n \sim 2 \cdot 10^{14}$ см⁻³), а также легированный бором образец *p*-типа проводимости КДБ-20 с концентрацией $p \sim 5 \cdot 10^{14}$ см⁻³.

118

На рисунке 82 приведены спектры ФЛ образцов после облучения и отжига. Видно, что зависимость интенсивности линии ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм от концентрации носителей заряда для образцов *n*-типа немонотонна. Лучший результат по интенсивности ФЛ достигается для образца КЭФ-4,5, для образца КЭФ-15 интенсивность ФЛ несколько ниже, а для сильно легированного образца КЭФ-0,005 ФЛ вовсе не наблюдается. Для образцов с близкими концентрациями примеси, но отличающихся типом проводимости (КЭФ-15 и КДБ-20), интенсивность ФЛ практически одинакова.



Рисунок 82 – Спектры ФЛ образцов SiO₂(160)/Si, облученных ионами Kr⁺ с дозой 5·10¹⁶ см⁻², с последующим отжигом при 800 °C (30 мин) для которых отличался тип проводимости и концентрация примеси в подложке Si

Из полученных результатов следует, что основной вклад в изменение интенсивности ФЛ вносит концентрация примеси, а не тип проводимости. Эффект гашения интенсивности ФЛ дефектных центров для сильно легированных образцов Si отмечался в литературе [60,215] и связывался с образованием центров безызлучательной рекомбинации за счет реакции примесых атомов с дефектами.

Различие интенсивности ФЛ для образцов КЭФ-4,5 и КЭФ-15 сравнительно невелико и нуждается в дополнительной верификации. Возможно, оно обусловлено тем, что эти образцы вырезаны из разных слитков и могут иметь разное структурное и примесное совершенство.

4.6 Влияние способа нанесения и природы диэлектрической пленки на кремнии на фотолюминесценцию

В этом пункте рассмотрено влияние природы диэлектрической пленки на кремнии, а также метода ее нанесения на ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм. Облучение системы диэлектрическая плёнка/Si производилось ионами Kr⁺ с энергией 80 кэВ и дозой 1·10¹⁶ см⁻², с последующим отжигом в N₂ при 800 °C (30 мин). Использовались образцы Si (100) (КЭФ-4,5), покрытые плёнками SiO₂, полученными, как и ранее, методом окисления в сухом кислороде, и аналогичные образцы Si, на которые *магнетронным* распылением осаждались плёнки SiO₂, Al₂O₃ и Si₃N₄. Толщина плёнок во всех случаях была одинакова и составляла ~ 100 нм.

На рисунке 83 приведены спектры ФЛ образцов после облучения и отжига, для которых отличался способ нанесения плёнки SiO₂. Интенсивность линии при $\lambda \approx 1240$ нм практически в 2,5 раза выше при использовании термической пленки SiO₂ по сравнению с магнетронной. Магнетронные пленки SiO₂ отличаются от термических тем, что обладают более слабой адгезией к кремнию, кроме того, коэффициент линейного расширения таких плёнок более близок к таковому для кремния, следовательно, для них во время отжига возникают меньшие механические напряжения на границе с Si [216]. Напряжения в системе SiO₂/Si могут влиять на процесс диффузии – дрейфа собственных междоузельных атомов Si, из которых формируются комплексы W^{M} . Другая причина различия может быть обусловлена тем, что при магнетронном нанесении существует вероятность загрязнения кремния примесями, которые во время облучения могут вбиваться в подложку кремния и в процессе отжига диффундировать в глубь образца, что приводит к образованию дополнительных центров безызлучательной рекомбинации. Такой эффект менее выражен для термических плёнок: в процессе окисления слой с поверхностными загрязнениями поглощается растущей пленкой.

Рассмотрим результаты экспериментов по люминесцентным свойствам образцов кремния, для которых методом магнетронного распыления были нанесены пленки различного состава. На рисунке 84 приведены спектры ФЛ таких образцов после облучения и отжига. Видно, что для образцов с плёнками SiO₂ и Al₂O₃ после облучения и отжига наблюдается максимум ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм, а для образца с плёнкой Si₃N₄ во всем исследуемом диапазоне длин волн отсутствуют какие-либо линии ФЛ. В чем причина отсутствия ФЛ в последнем случае?



Рисунок 83 – Спектры ФЛ образцов SiO₂(100 нм)/Si, облученных ионами Kr⁺ с дозой 1 · 10¹⁶ см⁻² и отожжённых при температуре 800 °C, в случае разного способа нанесения плёнки SiO₂



Рисунок 84 – Спектры ФЛ образцов после облучения и отжига: $1 - SiO_2$, $2 - Al_2O_3$, $3 - Si_3N_4$

Согласно расчётам в программе SRIM, R_p ионов Kr⁺ в Al₂O₃ и Si₃N₄ меньше, чем в SiO₂ (50 нм) и составляет ~ 30 нм (рисунок 85а). При этом в кремнии создается меньшая концентрация первичных дефектов (рисунок 85б), что, как было показано ранее (см. пункт 4.1),

влияет на интенсивность ФЛ. Однако, это не объясняет полного отсутствия ФЛ для образца с плёнкой Si₃N₄, поскольку в случае облучения через плёнку Al₂O₃ величины R_p и степени повреждения практически такие же, как в случае Si₃N₄, но ФЛ имеет место. Из этого следует, что существует другая причина отсутствия ФЛ для пленки Si₃N₄.



Рисунок 85 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения ионов Kr⁺ в разных диэлектрических плёнках (а), а также профиль первичных радиационных дефектов в кремнии, образованных при имплантации (б)

Рассмотрим полученные результаты с точки зрения различия коэффициентов линейного расширения (α): $\alpha(Si_3N_4) \le \alpha(Si) < \alpha(SiO_2) < \alpha(Al_2O_3)$ [216,217]. Главным отличием в случае использования пленки Si₃N₄ является то, что напряжения, создаваемые на границе раздела пленки и подложки во время отжига за счет различия α либо слабее, либо имеют другой знак по сравнению с пленками Al₂O₃ и SiO₂. Такое различие, как уже было сказано, может влиять на процесс диффузии-дрейфа собственных междоузельных атомов Si, из которых формируются комплексы W^M (I_3).

Другой возможной причиной отсутствия $\Phi Л$ при использовании образцов Si₃N₄/Si является отсутствие в плёнке Si₃N₄ атомов кислорода, которые, как уже упоминалось, могут играть важную роль в формировании и устойчивости W^{M} центров.

4.7 Влияние кислорода на фотолюминесценцию

Для того чтобы проверить роль атомов отдачи кислорода в возникновении ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм, в данной серии опытов проводилось облучение подложек Si *без плёнки* в различных режимах: в первом случае только ионами Kr⁺ с энергией 9 кэВ и дозой 2,5·10¹⁶ см⁻², для формирования тонкого приповерхностного слоя *a*-Si и слоя, обогащённого междоузельными

атомами Si, сформированного под аморфным слоем, а во втором случае – тоже ионами Kr⁺ в тех же режимах, но с последующей имплантацией ионов O₂⁺ с энергией 6 кэВ и дозой $1\cdot10^{15}$ см⁻² (при этой энергии профили распределения ионов обоих сортов совмещены). Облучение ионами низких энергий с точки зрения дефектообразования в кремнии частично имитирует облучение системы SiO₂/Si. По техническим причинам мы не могли еще более снизить энергию, чтобы приблизить пробег ионов к пробегу Kr⁺ и атомов отдачи в подложке кремния для системы SiO₂/Si. Во втором случае, согласно расчетам в программе SRIM, формируется профиль с концентрацией имплантируемых атомов кислорода ~ $2\cdot10^{21}$ см⁻³ в максимуме их распределения на глубине ~ 10 нм (см. главу 3, пункт 3.4), что близко к концентрации атомов отдачи кислорода в подложке кремния при облучении системы SiO₂(120 нм)/Si ионами Kr⁺ с дозой $1\cdot10^{16}$ см⁻². В обоих случаях после имплантации проводился отжиг в N₂ при 800 °C (30 мин).

На рисунке 86 приведены спектры $\Phi Л$ исследуемых образцов после имплантации и отжига. При облучении подложки Si только ионами Kr⁺ $\Phi Л$ не возникает во всем исследуемом диапазоне длин волн, в то время как для образца, дополнительно облученного кислородом, линия $\Phi Л$ W^{M} наблюдается.



Рисунок 86 – Спектры ФЛ образцов кремния, облученных либо только ионами Kr⁺, либо Kr⁺ и O⁺, после облучения и отжига

Влияние атомов кислорода на различные процессы, протекающие в кремнии, а также на его дефектно-примесный состав, изучалось во многих работах (см., например, [81]). При определенных температурах кислород образует преципитаты. Это приводит к тому, что в процессе отжига происходит генерация собственных междоузельных атомов Si [209], которые, как сказано выше, являются «строительным материалом» для дефектов W^{M} . В ионнооблученных слоях этот процесс происходит более эффективно, поскольку присутствие большой концентрации собственных дефектов играет роль центров зарождения кислородных преципитатов [218].

Кроме того, преципитаты кислорода в кремнии проявляют геттерирующие свойства (способность захватывать примесные атомы). Такое свойство позволяет дополнительно очищать область, содержащую светоизлучающие комплексы, от неконтролируемых примесей, таких как углерод, что уменьшает вероятность разрушения комплексов I_3 , и, следовательно, приводит к лучшей выживаемости W^M центров при отжиге.

4.8 Влияние сорта ионов инертного газа на фотолюминесценцию

В этой серии экспериментов установлено влияние сорта ионов инертного газа на ФЛ линии W^{M} . Использовались ионы Kr⁺, Xe⁺ и Ar⁺. Облучение проводилось с энергиями 80 кэВ для ионов Kr⁺, 50 кэВ для ионов Xe⁺ и 45 кэВ для Ar⁺ с дозами $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² или $5 \cdot 10^{16}$ см⁻². Уменьшение энергии ионов Ar⁺ по сравнению с Kr⁺ осуществлялось для совмещения профилей распределения ионов, а уменьшение энергии ионов Xe⁺ было вызвано технологическими возможностями используемого имплантера; при этом толщина пленки SiO₂ для ионов Xe⁺ была уменьшена с 120 до 80 нм, чтобы обеспечить близкую величину соотношения среднего проецированного пробега и толщины пленки (рисунок 87). После имплантации проводился термический отжиг при 800 °C (30 мин) в N₂.



Рисунок 87 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения ионов Kr⁺, Xe⁺ и Ar⁺ в системе SiO₂/Si (доза 1·10¹⁶ см⁻²) (а) и радиационных дефектов (вакансий и междоузельных атомов без учета их рекомбинации) в подложке Si (б). На рисунке 87а штрихами показаны границы раздела пленка/подложка для использованных толщин SiO₂. Отсчет глубины на рисунке 876 – от границы раздела SiO₂ и Si

Исследования ФЛ синтезированных образцов показали (рисунок 88), что линия при $\lambda \approx 1240$ нм наблюдается для всех трех случаев. Однако, если интенсивности ФЛ образцов, облученных ионами Kr⁺ и Ar⁺, практически совпадают для обеих используемых доз, то для образца, облученного ионами Xe⁺, интенсивность ФЛ значительно ниже. Зависимость от дозы идентична для всех трех случаев (для большей дозы, в случае использования SiO₂ с толщиной плёнки 120 нм, интенсивность меньше, см. пункт 4.1).



Рисунок 88 – Спектры ФЛ образцов SiO₂/Si, облученных различными ионами инертных газов, с последующим отжигом

Полученный результат можно объяснить следующим образом. Исходя из распределения вакансий кремния (рисунок 87б), концентрация генерированных вакансий в слое кремния, прилегающем к границе раздела SiO₂ - Si, в случае облучения ионами Kr⁺ значительно выше, чем в случае Xe⁺. Как уже было показано в опытах по вариации толщины пленки (пункт 4.1), дефектообразование в подложке кремния играет существенную роль в возникновении линии W^{M} и ее интенсивности.

Кроме того, следует учесть, что поведение атомов Kr и Xe в Si (и SiO₂) при отжиге сильно различается [219,220]. Так, практически полная аут-диффузия криптона происходит уже при 400 °C, а ксенона – только при 750 °C. Такое различие может повлиять на поведение линии W^{M} , поскольку «пролетевшие» через плёнку SiO₂ и остановившиеся в подложке Si ионы инертного газа влияют на структурное совершенство облученного слоя Si. Поскольку атомы Xe, задерживаются в подложке Si до более высоких температур, они тормозят рекристаллизацию

аморфного слоя Si, что усиливает в нем безызлучательную рекомбинацию диффундирующих к слою возбужденных носителей заряда и ослабляет ФЛ. Также стоит учитывать, что атомный радиус ксенона значительно превышает атомные радиусы аргона и криптона (см. таблица 6, глава 2). Это приводит к большим локальным напряжениям вокруг указанных атомов, что может приводить к разрыву межатомных связей и создавать дополнительные центры безызлучательной рекомбинации. Атомные радиусы аргона и криптона практически одинаковы, возможно, поэтому для этих двух случаев интенсивность ФЛ практически совпадает.

4.9 Влияние химической природы ионов на фотолюминесценцию

Для исследования влияния химической природы внедряемых атомов в систему SiO₂/Si на ФЛ линии при $\lambda \approx 1240$ нм проводилось облучение образцов SiO₂(160 нм)/Si ионами Kr⁺, As⁺, Ga⁺ и Ge⁺ с энергией 80 кэВ и дозой 5·10¹⁶ см⁻². Выбор таких ионов связан с тем, что их массы (а также атомные радиусы – см. таблицу 6, глава 2) близки, а химические свойства и диффузионное поведение существенно разное. Согласно расчетам в программе SRIM, *R*_p ионов близки и составляют 52 – 59 нм (рисунок 89а). Помимо этого, для образца SiO₂(120 нм)/Si проводилось облучение ионами Si⁺ с энергией 40 кэВ и дозой 1·10¹⁶ см⁻². (Облучение кремния ионами Si^+ («самоимплантация») часто используется для получения различных светоизлучающих дефектов, в том числе W [52]). Согласно расчетам в программе SRIM, R_p ионов Si составляет 58 нм (рисунок 90а). После имплантации для всех образцов проводился термический отжиг при 800 °С (30 мин) в N₂.



Рисунок 89 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения ионов Kr⁺, As⁺, Ga⁺ и Ge⁺ в системе SiO₂/Si (a) и радиационных дефектов (вакансий и междоузельных атомов без учета их рекомбинации) в подложке Si (б)



Рисунок 90 – Рассчитанные в программе SRIM профили распределения ионов Kr⁺ и Si⁺ в системе SiO₂/Si (a), радиационных дефектов в этой системе (б) и атомов отдачи Si и O в подложке Si (в)

На рисунке 91 приведены спектры ФЛ образцов SiO₂/Si после облучения с последующим отжигом. Для образцов, облученных ионами Kr⁺ и As⁺, наблюдается интенсивная линия ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм, а в случае облучения ионами Ga⁺ и Ge⁺ не наблюдается никаких линий ФЛ во всем исследуемом интервале длин волн.

Согласно расчетам в программе SRIM (рисунок 89а) при облучении системы SiO₂(160 нм)/Si до подложки «долетает» лишь малая доля имплантируемых ионов (~ 10¹⁷ см⁻³), но даже в этом случае примесь может существенно влиять на дефектно-примесный состав системы.

Мышьяк в кремнии является донорной примесью, и поскольку его концентрация в слоях Si не превышает предел растворимости, при отжиге 800 °C, он практически весь активируется (встраивается в решетку кремния) [221] и вряд ли может вносить большие изменения в эволюцию дефектов. Несколько большая интенсивность ФЛ образца, облученного ионами As⁺, объясняется большей концентрацией радиационных дефектов (рисунок 896), которая в общем случае может играть для ФЛ как позитивную, так и негативную роль (см. пункт 4.1). Поиск баланса между различными факторами является отдельной весьма кропотливой задачей. Кроме того, присутствие мышьяка в пленке SiO₂ [222] в течение всего времени отжига, создает напряжения в подложке кремния на границе с плёнкой SiO₂, изменяя кинетику образования дефектных комплексов.



Рисунок 91 – Спектры ФЛ образцов SiO₂/Si, облученных различными ионами, с последующим отжигом

Поведение атомов галлия в кремнии кратко обсуждалось в 3 главе. Согласно данным, полученным в рамках проекта по изучению возможности ионного синтеза нанокристаллов GaN в подложках Si, осуществленному в НИФТИ ННГУ, Ga испытывает существенную аутдиффузию из кремния в процессе отжига [187]. Наличие плёнки SiO₂ на кремнии тормозит этот процесс, поэтому внутри кремния могут образовываться включения металлического галлия, которые взаимодействуют с комплексами W^M , изменяя и разрушая их. Кроме того, вокруг таких включений решетка сильно искажена, что приводит к образованию механических напряжений в подложке и тоже может влиять на процесс образования дефектов типа *I*₃.

Атомы германия, имплантированные в кремний, образуют включения SiGe [28], которые по аналогии со случаем имплантации ионов Ga⁺, могут подавлять образование и/или эволюцию светоизлучающих центров W^{M} . Кроме того, легирование кремния германием приводит к подавлению образования термодоноров кислорода [223], роль которых обсуждалась выше (пункт 4.7).

Сравним случаи облучения образцов SiO₂(120 нм)/Si ионами Kr⁺ и Si⁺. На рисунке 92 приведены спектры ФЛ этих образцов. Для обоих случаев наблюдается линия ФЛ при $\lambda \approx 1240$ нм, однако, в случае облучения системы SiO₂(120 нм)/Si ионами Si⁺ ее интенсивность оказывается в несколько десятков раз ниже, чем в случае облучения ионами Kr⁺ и, помимо

этого, наблюдается только при максимальном возбуждении лазера – 120 мВт. В этом случае облучения ионами Si⁺, помимо линии от W^{M} центров, наблюдается межзонное излучение 3C-Si при $\lambda \approx 1124$ нм.



Рисунок 92 – Спектры ФЛ образцов SiO₂/Si, облученных ионами Kr⁺ и Si⁺, с последующим отжигом, снятые при мощности возбуждения лазера 120 мВт

Несмотря на то, что R_p для ионов Si⁺ несколько больше R_p ионов Kr⁺, радиационные повреждения в подложке Si существенно ниже, чем при облучении ионами Kr⁺. Помимо этого, при облучении более легкими, по сравнению с Kr⁺ ионами Si⁺, в кремнии происходит более выраженная рекомбинация междоузельных атомов Si и вакансий [199,200]. Эти факторы в совокупности приводят к существенному уменьшению концентрации междоузельных атомов Si, служащих «строительным материалом» для W^M центров.

Из полученных данных следует, что синтез светоизлучающих центров типа W^{M} , ответственных за линию $\Phi Л$ при $\lambda \approx 1240$ нм, при имплантации химически активных атомов возможен, однако необходимо учитывать специфику поведения тех или иных атомов в подложке Si и соответственно модифицировать параметры облучения и отжига. Для получения интенсивной $\Phi Л$ при $\lambda \approx 1240$ нм предпочтительнее использовать атомы инертных газов, поскольку они химически не взаимодействуют с матрицей Si, и их имплантация гораздо проще технологически, чем в случае использования элементов, не находящихся при комнатной температуре в газообразном состоянии.

4.10 О механизме термостойкости фотолюминесценции при *λ* ≈ 1240 нм

Подытожим предложенный механизм, обеспечивающий фотолюминесцентные свойства системы SiO₂/Si, подвергнутой ионному облучению. Как было сказано ранее, мы полагаем, что за излучение при $\lambda \approx 1240$ нм ответственны так называемые W^{M} -центры, представляющие собой дефектные комплексы типа I_3 . ФЛ W^{M} -центров отличается от таковой для широко известных «классических» W-центров гораздо лучшей термической стойкостью и, что особенно важно, – менее выраженным температурным гашением.

В чем причина такого различия? Если полагать, что в обоих случаях за ФЛ ответственны комплексы I_3 , то причину термостойкости следует искать в различии ближайшего дефектного окружения этих комплексов. В частности, если в окрестности комплекса I_3 расположены вакансионные комплексы, то их распад при отжиге может привести к рекомбинации освободившихся вакансий с одним (или 2 – 3) собственными междоузельными атомами Si, входящими в состав комплекса I_3 . С другой стороны, вакансионные комплексы могут служить центрами безызлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар и стать причиной температурного гашения ФЛ. Кроме того, локальные механические напряжения, создаваемые вакансионными комплексами, могут приводить к сдвигу взаимного спектрального положения центров W и W^M .

Наиболее наглядно отличие в пространственном распределении генерированных дефектов для случаев облучения кремния с покрытием – облучение системы SiO₂(120 нм)/Si ионами Kr⁺ с энергией 80 кэВ и дозой $1\cdot10^{16}$ см⁻², и без него – облучение подложки кремния ионами Si⁺ с энергией 40 кэВ и дозой $5\cdot10^{13}$ см⁻² [37], видно из сравнения профилей генерированных пар Френкеля, построенных в одном масштабе для этих случаев (рисунок 93).

При комнатной температуре облучения V и I подвижны и диффундируют, одновременно связываясь в неподвижные комплексы, при этом, известно, что вакансии преимущественно мигрируют ближе к поверхности, в то время как междоузельные атомы дифундируют в глубь кристалла [204,210]. Расстояния, которые проходят подвижные междоузельные атомы до связывания, определяются диффузионной длиной.

Согласно SRIM расчетам (рисунок 93а), в первом случае (облучение системы SiO₂/Si) слой, где генерируются первичные дефекты V и I весьма тонок, и собственные междоузельные атомы, диффундируя из него, останавливаются и формируют комплексы I_3 , где генерация V и I незначительна, и концентрация вакансионных комплексов тоже мала. А во втором случае (облучение без покрытия ионами средних энергий) междоузельные атомы Si, прежде чем сформировать слой, содержащий комплексы I_3 , вынуждены пройти через слой, в котором генерируются вакансии (рисунок 93б). Хотя при этом и происходит пространственное

разделение вакансионных и междоузельных дефектов [210], но оно в этом случае сравнительно мало эффективно, так что в слое, содержащем комплексы *I*₃, они оказываются в окружении вакансионных комплексов. При распаде вакансионных комплексов освобождающиеся вакансии рекомбинируют с междоузельными атомами Si и разрушают центры *I*₃. Это схематично изображено на рисунке 93, где стрелками отмечены диффузионные длины междоузельных атомов, а также на рисунке 94, где отображены описанные процессы.



Рисунок 93 – Профили распеделения первичных дефектов (вакансий и междоузельных атомов Si без учета рекомбинации), рассчитанные в программе SRIM для двух случаев: облучение системы SiO₂/Si ионами Kr⁺ (a), и облучение подложек кремния без покрытия ионами Si⁺ (б). Красными шриховыми линиями схематично отмечены глубины, на которых наблюдается максимальная интенсивность ФЛ для дефектов типа *I*₃, а стрелками – диффузионные длины междоузельных атомов, генерированных вблизи максимума распределения

Наличие вакансионных комплексов вблизи центров I_3 в случае облучения Si без покрытия объясняет, по крайней мере, частично, и более выраженную степень температурного гашения линии W по сравнению с линией W^{M} : с повышением температуры измерения активируется процесс гашения ФЛ линии I_3 за счет усиления конкурирующей роли безызлучательной рекомбинации на уровнях, связанных с вакансионными комплексами, из-за температурного сдвига квазиуровня Ферми. Однако, конкретный механизм температурного гашения требует отдельного исследования.



Рисунок 94 – Схема, иллюстрирующая различия дефектообразования в случае облучения системы SiO₂/Si ионами Kr⁺ (a), и в случае облучения подложек кремния без покрытия ионами Si⁺ (б). Тонкая желтая полоса – *a*-Si, черные кружочки – междоузельные атомы Si, белые кружочки – вакансии, синие кружочки – атомы отдачи кислорода, черные треугольники – комплексы *I*₃, белые квадратики – вакансионные комплексы

Выводы по главе 4

1) Установлено, что при ионном облучении системы SiO₂/Si с последующим термическим отжигом кремний обладает фотолюминесценцией при $\lambda \approx 1240$ нм (1 эВ). Данная ФЛ по своему спектральному положению близка к наблюдаемой в ионно-облученном кремнии *W*-линии, обусловленной излучением комплексов из трех междоузельных атомов Si (*I*₃), но радикально отличается от нее гораздо более высокой стойкостью по отношению к температуре отжига и температуре измерения. Это демонстрирует преимущество разработанного метода по сравнению с ранее известными, при которых ионное облучение кремния осуществлялось без покрытия.

2) Показано, что источником данной ФЛ является светоизлучающие радиационные дефекты. По аналогии с *W*-линией, сделано предположение, что за наблюдаемую линию при $\lambda \approx 1240$ нм (W^{M}) ответственны комплексы I_3 , состоящие из трех междоузельных атомов кремния.

3) Повышение термостабильности и менее выраженное температурное гашение ФЛ данных дефектных центров по сравнению с *W*-центрами объясняется различием дефектного окружения этих центров, обусловленным степенью пространственного разделения вакансий и междоузельных атомов Si, диффундирующих из облученного слоя, что, в свою очередь, связано с различием распределения первичных радиационных дефектов.

4) Интенсивность обнаруженной линии ФЛ зависит от параметров исходных структур и режимов облучения, что влияет на соотношение между количеством междоузельных атомов Si, являющихся «строительным материалом» для образования дефектов *I*₃, и количеством центров безызлучательной рекомбинации.

5) Интенсивность линии W^{M} возрастает с повышением температуры отжига до 800 °C вследствие аннигиляции центров безызлучательной рекомбинации, при температуре выше 850 °C линия W^{M} исчезает, что связано с распадом центров, ответственных за эту линию.

6) Интенсивность линии W^{M} изменяется не монотонно с температурой измерения и мощностью возбуждения, что объясняется наличием «подкачки» носителей заряда, возбужденных лазером в более глубоких слоях кремния, в слой, содержащий светоизлучающие центры.

7) Тип проводимости подложки Si при ионном облучении не влияет на интенсивность $\Phi \Pi$ линии W^{M} . В сильнолегированных (с концентрацией фосфора $n \sim 10^{19}$ см⁻³) образцах $\Phi \Pi$ рассматриваемой линии не наблюдается, что связано с доминированием центров безызлучательной рекомбинации.

8) На интенсивность линии *W*^M влияют механические напряжения, возникшие при ионном облучении. Уровень механических напряжений связан как с параметрами и химическим

составом исходных структур (например, при использовании в качестве покрытия разных диэлектриков), так и с режимами имплантации (атомная масса и атомный радиус ионов, их энергия и доза).

9) Выявлено влияние атомов отдачи кислорода на формирование центров ФЛ *W*^M.

10) Установлено и объяснено влияние химической природы внедряемых в систему SiO_2/Si ионов на возникновение и интенсивность линии W^M .

11) Итак, ионное облучение системы SiO₂/Si дает возможность существенно улучшить светоизлучающие свойства кремния, что позволяет рекомендовать дальнейшую разработку и применение данного метода в оптоэлектронной технике.

Результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [А2, А4-А11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе проведено исследование структурных и оптических свойств кремния, покрытого термической плёнкой SiO₂ и подвергнутого ионному облучению различными ионами с последующим отжигом. Обнаружено, что при определенных параметрах исходных структур, режимов имплантации и отжига в такой системе формируется гексагональная фаза 9R-Si. Наряду с этим, такие структуры обладают интенсивной ФЛ в ИК-области спектра при $\lambda \approx 1240$ нм (линия W^{M}). Создание гетероструктур на базе обычного кубического и гексагонального кремния, одновременно обладающих светоизлучающими свойствами, произведено впервые. Важным достоинством изучаемого в работе способа является и то, что модифицированный слой кремния локализован в тонкой приповерхностной области полупроводника, которую к тому же можно (с помощью хорошо отработанных в имплантационных технологиях приемов) локализовать на кремнии в латеральном направлении. Это позволяет избежать ухудшения электрических свойств в тех областях кристалла, где формируются не светоизлучающие (и не гетерофазные) элементы схем. Тем самым открывается широкий простор для инженерии оптоэлектронных устройств. Ниже сформулированы основные выводы по диссертационной работе.

1) Впервые методом ионной имплантации системы SiO₂/Si получены тонкие слои кремния, которые содержат гексагональную фазу 9R-Si в приповерхностной области и одновременно обладают улучшенными по сравнению с обычным (алмазоподобным) кремнием люминесцентными свойствами.

2) Установлены условия и закономерности формирования фазы 9R-Si в матрице кремния при ионном облучении системы SiO₂/Si. Показано, что сплошной слой этой фазы формируется при ориентациях поверхности подложек Si, близких к (111) или (112), тогда как при ориентации (100) формируется лишь изолированные включения этой фазы.

3) Предложен механизм формирования фазы 9R-Si в данной системе, заключающийся в скольжении плоскостей (111) 3C-Si под действием механических напряжений при рекристаллизации аморфизированного слоя Si, прилегающего к пленке SiO₂.

4) Установлено, что при ионном облучении системы SiO₂/Si с последующим высокотемпературным отжигом в кремнии образуется слой, обладающий фотолюминесценцией при длине волны $\lambda \approx 1240$ нм (линия W^{M}). Данная линия по своему спектральному положению близка к известной для облученного кремния линии W, но обладает гораздо лучшей стойкостью к температуре отжига (имеет максимальную интенсивность при температуре отжига 800 °C) и меньшей степенью температурного гашения (сохраняется до температуры 120 K).

5) Детально исследованы и объяснены закономерности изменения линии W^{M} от различных факторов – толщины пленки SiO₂, типа проводимости и концентрации примесей для исходного кремния, параметров облучения и режимов отжига.

6) Предложена модель формирования светоизлучающих центров в процессе облучения и их поведения в процессе отжига.

Список сокращений и условных обозначений

- ВИМС вторично-ионная масс-спектрометрия
- ВРПЭМ просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
- ГПУ гексагональная плотнейшая упаковка
- ДЛ дислокационная люминесценция
- ИК инфракрасный
- КДБ кремний дырочный, легированный бором
- КЛ катодолюминесценция
- КРС комбинационное рассеяние света
- КЭФ кремний электронный, легированный фосфором
- МЛЭ молекулярно-лучевая эпитаксия
- ПЖТ пар-жидкость-твердое тело
- ПК пористый кремний
- ПХТ плазмохимическое травление
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия
- РД рентгеновская дифракция
- РОР спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- СПЭМ сканирующая просвечивающая электронная микроскопия
- ТЭ твердофазная эпитаксия
- ФЛ фотолюминесценция
- ХСА хлорсодержащая атмосфера
- ЭЛ электролюминесценция
- 2H-Si кремний с гексагональной решеткой
- 3C-Si кремний с кубической решеткой
- 9R-Si кремний с ромбоэдрической решеткой
- DFT метод теории функционала плотности (density functional theory)
- *R*_p средний проецированный пробег ионов
- SOI silicon on insulator (кремний на изоляторе)
- SRIM The Stopping and Range of Ions in Matter
- *a*-Si аморфный кремний
- nc нанокристаллы
- $\Delta R_{\rm p}$ страглинг, дисперсия проецированных пробегов

Благодарности

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю, профессору Д.И. Тетельбауму за предложенную тему диссертационной работы, помощь в решении возникающих вопросов и постоянное внимание к работе. Также хочу поблагодарить профессора Д.А. Павлова за идею интерпретации экспериментальных результатов по структурным особенностям синтезированных образцов и его ученика А.А. Сушкова за электронно-микроскопические съемки образцов.

Отдельно хотелось бы поблагодарить своих коллег Д.С. Королева – за помощь во всех экспериментальных вопросах и возникающих трудностях в процессе работы, А.И. Белова – за поддержку по любым вопросам и А.Н. Михайлова за помощь в реализации любых моих начинаний в профессиональной сфере. Хочу сказать спасибо доценту каф. теоретической физики А.А. Конакову за неоспоримый вклад в теоретическую часть работы, а также Е.В. Окулич за помощь в компьютерном моделировании. За проведение ионной имплантации выражаю благодарность ведущим инженерам НИФТИ В.К. Васильеву и А.Ю. Дудину. Также благодарю доцента каф. кристаллографии М.О. Марычева за помощь в исследовании температурных зависимостей ФЛ, В.Н. Трушина за проведение рентгеновских исследований, а также А.Ю. Азарова за измерения спектров резерфордовскго обратного рассеяния. За оказание поддержки и прововедение исследований на оборудовании ИФМ РАН выражаю благодарность П.А. Юнину, М.Н. Дроздову и А.И. Охапкину. Хотелось бы сказать спасибо Д.И. Антипову и Н.М. Никольской за моральную поддержку при написании диссертационной работы.

Наконец, выражаю благодарность коллективам кафедры физики полупроводников, электроники и наноэлектроники физического факультета и лаборатории физики и технологии тонких пленок НИФТИ ННГУ за помощь по любым вопросам.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в журналах из списка WOS/Scopus, рекомендованных ВАК РФ:

[A1] Формирование гексагональной фазы кремния 9R при ионной имплантации / Д.С. Королев, А.А. Никольская, Н.О. Кривулин, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум, Н.А. Соболев, М. Китаг // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т.43, вып.16. – С.87-92. DOI: 10.21883/PJTF.2017.16.44937.16852

Переводная версия: Formation of Hexagonal 9R Silicon Polytype by Ion Implantation / D.S. Korolev, A.A. Nikolskaya, N.O. Krivulin, A.I. Belov, A.N. Mikhaylov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum, N.A. Sobolev, M. Kumar // Technical Physics Letters. – 2017. – Vol.43, №8. – P.767-769. DOI: 10.1134/S1063785017080211 / IF = 0.771 Q4 (JCR 2016)

[A2] Light-emitting 9R-Si phase formed by Kr⁺ ion implantation into SiO₂/Si substrate / A.A.
Nikolskaya, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, A.A. Sushkov, N.O. Krivulin, K.R.
Muhamatchin, A.A. Elizarova, M.O. Marychev, A.A. Konakov, D.I. Tetelbaum, D.A. Pavlov // Appl.
Phis. Lett. - 2018. - Vol.113. - P.182103. DOI: <u>10.1063/1.5052605</u> / IF=3.495 Q1 (JCR 2017)

[A3] Formation of hexagonal silicon regions in silicon / A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, A.A. Sushkov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum // J. Phys.: Conference Series. – 2018. – Vol.1124. – P.022007. DOI: <u>10.1088/1742-6596/1124/2/022007</u> / IF = 0.241 Q4 (SJR 2017)

[A4] Mechanism of formation of light-emitting silicon hexagonal phase 9R-Si / A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, A.A. Konakov, Yu. I. Chigirinsky A.A. Sushkov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum // J. Phys.: Conference Series. – 2019. – Vol.1410. – P.012037. DOI: <u>10.1088/1742-6596/1410/1/012037</u> IF = 0.221 Q4 (SJR 2018)

[A5] Photoluminescence of silicon at 1235 nm produced by irradiation of SiO₂/Si with Kr⁺ ions and subsequent high-temperature annealing / A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.A. Konakov, A.I. Belov, M.O. Marychev, R.I. Murtazin, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum // Surf. Coat. Technol. – 2020. – Vol.386. – P.125496. DOI: <u>10.1016/j.surfcoat.2020.125496</u> / IF = 3.192 **Q1** (JCR 2018)

[A6] Light-emitting hexagonal 9R-Si phase obtained by Kr^+ ion implantation into Si and SiO₂/Si / A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, A.A. Konakov, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, M.O. Marychev, R.I. Murtazin, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol.1695 – P.012031. DOI: <u>10.1088/1742-6596/1695/1/012031</u> // IF = 0.227 **Q4** (SJR 2019)

[A7] Photoluminescence of ion-synthesized 9R-Si inclusions in SiO₂/Si structure: Effect of irradiation dose and oxide film thickness / A. Nikolskaya, A. Belov, A. Mikhaylov, A. Konakov, D. Tetelbaum,

D. Korolev // Appl. Phys. Lett. – 2021. – Vol. 118, № 21. – P. 212101. DOI: <u>10.1063/5.0052243</u> / IF = 3.597 **Q1** (JCR 2019)

[A8] Influence of chemical nature of implanted atoms on photoluminescence of ion-synthesized 9R-Si hexagonal silicon / A. Nikolskaya, D. Korolev, A. Belov, A. Konakov, D. Pavlov, A. Mikhaylov, D. Tetelbaum // Materials Letters. – 2022. – Vol. 308. – P. 131103. DOI: <u>10.1016/j.matlet.2021.131103</u> / IF = 0.76 **Q1** (SJR 2020), IF = 3.423 **Q2** (JCR 2020)

[A9] Photoluminescent properties of the SiO₂/Si system with ion-synthesized hexagonal silicon of the 9R-Si phase: Effect of post-implantation annealing / A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, V.N. Trushin, P.A. Yunin, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, A.A. Konakov, E.V. Okulich, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B. – 2023. – Vol. 537. – P. 60–64. – DOI: 10.1016/j.nimb.2023.01.015 / IF = 0.46 Q2 (SJR 2022)

[A10] Luminescence of modified W-centers arising in silicon upon irradiation of the SiO₂/Si system by Kr⁺ ions / A. Nikolskaya, D. Korolev, A. Mikhaylov, A. Konakov, A. Okhapkin, S. Kraev, A. Sushkov, D. Pavlov, D. Tetelbaum // Materials Letters. – 2023. – Vol. 342. – P. 134302. – DOI: <u>10.1016/j.matlet.2023.134302</u> / IF = 0.62 **Q2** (SJR 2022)

[A11] Образование гексагонального кремния фазы 9R-Si при имплантации системы SiO₂/Si ионами Kr⁺ / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.А. Конаков, А.И. Охапкин, С.А. Краев, А.И. Андрианов, А.Д. Моисеев, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // ВМУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2023. – Т. 78(3). – С. 2330501. – DOI: <u>10.55959/MSU0579-</u>9392.78.2330501

Переводная версия: Formation of hexagonal phase 9R-Si in SiO₂/Si system upon Kr⁺ ion implantation / A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.A. Konakov, A.I. Okhapkin, S.A. Kraev, A.I. Andrianov, A.D. Moiseev, A.A. Sushkov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum // Moscow University Physics Bulletin. – 2023. – Vol. 78. – P. 2330501. – DOI: 10.55959/MSU0579-9392.78.2330501_/ IF = 0.436 Q4 (JCR 2021)

Результаты интеллектуальной деятельности:

[А12] Патент РФ № 2687087, МПК Н01L21/265, С30В29/06. Способ формирования гексагональной фазы кремния / Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум, Д.С. Королев, А.А. Никольская, В.К. Васильев, А.Н. Михайлов. – № 2018125828; заявлено 12.07.2018; опубл. 07.05.2019. – 11 с.

[A13] Патент РФ № 2710479, МПК H01L 21/265. Способ формирования гексагональной фазы кремния путем имплантации ионов криптона в пленку оксида кремния на пластине монокристаллического кремния / Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум, Д.С. Королев,

А.А. Никольская, В.К. Васильев, А.Н. Михайлов. – № 2019110185; заявлено 05.04.2019; опубл.
26.12.2019. – 6 с.

Тезисы докладов конференций:

[A14] Синтез гексагональной модификации кремния с помощью ионной имплантации / А.А. Никольская, Д.И. Тетельбаум, Д.С. Королев // Конференции научной молодежи физического факультета ННГУ. Сборник докладов, Нижний Новгород, 11 мая 2017 г. – С.80-83.

[A15] Синтез гексагональной модификации кремния с помощью ионной имплантации / А.А. Никольская, Д.И. Тетельбаум, Д.С. Королев, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов // III Всероссийский научный форум «Наука будущего – наука молодых». Тезисы докладов, Нижний Новгород, 12-14 сентября, 2017. – С.374-375.

[А16] Формирование гексагональной фазы кремния при ионном облучении / Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // 12-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом». Материалы докладов, Минск, Беларусь, 19-22 сентября, 2017. – С. 150-151.

[А17] Ионно-лучевой синтез кремния с гексагональной структурой / А.А. Никольская, Д.И. Тетельбаум, Д.С. Королев, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов, Н.А. Соболев, М. Kumar // 16-ая Международная научная конференция -школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Материалы докладов, Саранск, 19 - 22 сентября, 2017. - С.24.

[A18] Formation of nanocrystalline 9R silicon hexagonal phase under multi-ion implantation into Si and SiO₂/Si substrates / D.I. Tetelbaum, D.S. Korolev, A.A. Nikolskaya, A.I. Belov, A.N. Mikhaylov, N.O. Krivulin, D.A. Pavlov // Nineteenth Annual Conference YUCOMAT 2017. Abstracts, Herceg Novi, Montenegro, September 4-8, 2017. – P.95.

[A19] Формирование включений кремния гексагональной фазы при ионной имплантации в структуру SiO₂/Si / A.A. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // XXII Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника». Труды симпозиума, Н. Новгород, 12-15 марта, 2018. – Т.2. – С.717-718.

[A20] Синтез гексагональной модификации кремния методом ионной имплантации / А.А. Никольская, Д.И. Тетельбаум // XII Всероссийская конференция обучающихся «Национальное Достояние России». Сборник тезисов, Москва, 28-30 марта, 2018. – С.752-753.

[A21] Formation of hexagonal silicon inclusions in Si-based systems / A.A Nikolskaya, D.S Korolev, A.N Mikhaylov, A.I Belov, A.A Sushkov, D.A Pavlov, D.I Tetelbaum // 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. Book of abstracts, Saint Petersburg, April 2-5, 2018. – P.94-95.

[A22] Исследование свойств гексагональной фазы 9R-Si, полученной с помощью ионной имплантации в системе SiO2/Si / A.A. Никольская, Д.И. Тетельбаум, Д.С. Королев // Конференции научной молодежи физического факультета ННГУ. Сборник докладов, Нижний Новгород, 11 мая 2018 г. – С.20-23.

[A23] Формирование гексагональных включений кремния в системе SiO2/Si с помощью ионной имплантации / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // XXIII Нижегородская сессия молодых ученых. Материалы докладов, Нижний Новгород, 22-23 мая 2018 г. – Т.2. – С.36-37.

[A24] Свойства гексагонального кремния, синтезируемого с помощью ионной имплантации / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // XLVIII Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (ФВЗЧК-2018). Тезисы докладов, Москва, 29 - 31 мая, 2018. – С. 155.

[A25] Synthesis of hexagonal silicon by ion implantation / D.I. Tetelbaum, A.A Nikolskaya, D.S Korolev, A.N Mikhaylov, A.I Belov, A.A Sushkov, D.A Pavlov // XII-th International Conference "Ion implantation and other applications of ions and electrons", Kazimierz Dolny, Poland, June 18-21, 2018. – P.123

[A26] Синтез и свойства гексагональной модификации 9R-Si, полученной с помощью ионной имплантации /A. A. Никольская, Д. С. Королев, Д. С. Тетельбаум, А. Н. Михайлов, А. И. Белов, А. А. Сушков, Д. А. Павлов // XIII Всероссийская Научная конференция молодых ученых «Наноэлектроника, Нанофотоника и Нелинейная физика». Сборник трудов конференции, Саратов, 4-6 сентября 2018 г. – С.209-210.

[A27] Гексагональная фаза алмазоподобных полупроводников: исследование поперечного среза /А. А. Сушков, Д. А. Павлов, К. Р. Мухаматчин, Н. В. Байдусь, А. В. Рыков, А. В. Новиков, Д. В. Юрасов, В. Г. Шенгуров, С.А. Денисов, В. Ю. Чалков, А.А. Никольская // XIII Всероссийская Научная конференция молодых ученых «Наноэлектроника, Нанофотоника и Нелинейная физика». Сборник трудов конференции, Саратов, 4-6 сентября 2018 г. – С.310-311.

[A28] Исследование свойств гексагонального кремния, полученного с помощью ионной имплантации / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // 17-ая Международная научная конференция -школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Материалы докладов, Саранск, 18-21 сентября, 2018. – С.182.

[A29] Диагностика образования и свойств включений гексагонального кремния, полученных методом ионной имплантации / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, К.Р. Мухаматчин, А.А. Елизарова, А.А. Конаков, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум //

X Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». Труды конференции, Рязань, 01-06 октября, 2018. – Т.2. – С.147.

[А30] Исследование особенностей формирования и люминесцентных свойств гексагональных фаз кремния, синтезированных с применением ионной имплантации / Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // XII Международная конференция КРЕМНИЙ-2018. Сборник тезисов, Черноголовка, 22-26 ноября, 2018. – С.87.

[A31] Структура и оптические свойства гексагональной модификации кремния, полученной методом ионной имплантации / А.А. Никольская, Д.С. Королев, Д.И. Тетельбаум, К.Р. Мухаматчин, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Н.О. Кривулин, А.А. Елизарова, А.А. Конаков // VII Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации». Тезисы докладов, Нижний Новгород, 7-9 ноября, 2018. – С.28.

[A32] Изучение светоизлучающей гексагональной фазы 9R-Si / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.А. Сушков, А.А. Конаков, А.А. Михайлов, Д.И. Тетельбаум // ХХ Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 26-30 ноября, 2018. – С.121.

[АЗЗ] Светоизлучающая 9R фаза кремния, сформированная методом ионной имплантации инертного газа в подложки SiO2/Si / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Сушков, Н.О. Кривулин, М.О. Марычев, К.Р. Мухаматчин, А.А. Елизарова, А.А. Конаков, Д.И. Тетельбаум, Д.А. Павлов // ХХІІІ Международный Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника». Труды симпозиума, Нижний Новгород, 11-14 марта, 2019. – Т.2. – С.780-781. [АЗ4] Изучение механизмов формирования светоизлучающей гексагональной фазы 9R-Si / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, Ю. И. Чигиринский, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019». Материалы докладов, Москва, 8 - 12 апреля, 2019. – С.918-919.

[A35] Mechanism of formation of light-emitting hexagonal phase 9R-Si / A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, A.E. Antonov, A.A. Konakov, Y.I. Chigirinsky, A.A. Sushkov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum // 6th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. Book of abstracts, Saint Petersburg, April 22-25, 2019. – P.109-110.

[A36] Формирование гексагональной фазы кремния при ионной имплантации в плёнку SiO2 на Si / A.A. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Сушков, Р.И. Муртазин,

Д.А. Павлов, А.А. Конаков, К.Р. Мухаматчин, Д.И. Тетельбаум // XLIX Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (ФВЗЧК-2019). Тезисы докладов, Москва, 29 - 31 мая, 2019. – С. 9.

[A37] Properties of Hexagonal Silicon (9R Phase) Synthesized by Ion Implantation into SiO2/Si / A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, D.A. Pavlov, A.A. Sushkov, A.A. Konakov, D.I. Tetelbaum // German-Russian Travelling Seminar "Nanomaterials and Large-Scale Research Centers". Book of abstracts, Irkutsk – Lake Baikal – Novosibirsk – Moscow, July 30 – August 10, 2019. – P.12.

[A38] Ion-beam modification of Si and SiO2/Si structures for the development of light-emitting silicon-based devices / D. Tetelbaum, D. Korolev, A. Nikolskaya, A. Mikhaylov, A. Belov, M. Marychev, A. Konakov, Y. Chigirinsky, A. Sushkov, D. Pavlov, A. Tereshchenko, V. Pavlenkov, S. Nagornyh // The 21st International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams. Abstract Book, Tomsk, August 25-30, 2019. – P.21.

[A39] Formation of light-emitting layers in Si at ion implantation in SiO2 on Si / D. Tetelbaum, A. Nikolskaya, D. Korolev, A. Mikhaylov, A. Belov, M. Marychev, A. Konakov, Yu. Chigirinsky, A. Sushkov, D. Pavlov // 20th International conference on Radiation Effects in Insulators. Book of abstracts, Nur-Sultan (Astana), Kazakhstan, August 19-23, 2019. – P.178.

[A40] Изучение условий синтеза светоизлучающей гексагональной фазы кремния, полученной с помощью ионной имплантации / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, Ю.И. Чигиринский, А.Е. Антонов, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // XIV Всероссийская конференция молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика». Сборник трудов, Саратов, 17–19 сентября, 2019. – С. 184-185.

[A41] Эволюция дефектной структуры при ионном синтезе гексагональной фазы кремния / Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум // 13-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом». Материалы докладов, Минск, Беларусь, 30 сентября – 3 октября, 2019. – С.153-155

[A42] Изучение природы фотолюминесценции при 1235 нм в кремнии при облучении кремния и системы SiO2 /Si тяжелыми ионами / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.А. Конаков, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Р.И. Муртазин, К.Р. Мухаматчин, М.О. Марычев, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // XXIV Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника». Труды симпозиума, Н. Новгород, 10-13 марта, 2020. – Т.2. – С.683-684.

[A43] Light-emitting hexagonal 9R-Si phase obtained by Kr+ ion implantation into Si and SiO2/Si / A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, A.A. Konakov, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, R.I. Murtazin, , D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum // 7th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. Book of abstracts, Saint Petersburg, April 26-30, 2020. – P.96-97.
[A44] Светоизлучающая гексагональная фаза 9R-Si / А.И. Белов, А.А. Конаков, Д.С. Королев, М.О. Марычев, А.Н. Михайлов, Р.И. Муртазин, А.А. Никольская, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // 18-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Материалы конференции, Саранск, 15-18 сентября, 2020. – С.155.

[A45] Люминесцентные свойства ионно-синтезированных структур, содержащих фазу 9R-Si / Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, Р.И. Муртазин, Д.А. Павлов // XIII Международная конференция «Кремний-2020». Сборник тезисов, Гурзуф, 21-25 сентября, 2020. – С.199-201.

[A46] Синтез и модификация свойств наноструктур гексагонального кремния методом ионной имплантации для приборов фотоники, оптоэлектроники и интегральной оптики / А.А. Никольская // пятый Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего-наука молодых». Сборник тезисов, Москва, 30 ноября - 3 декабря, 2020. – С.18.

[A47] Ионно-лучевой способ формирования светоизлучающих областей гексагональной фазы 9R-Si кремния / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.А. Конаков, А.Н. Михайлов, Д.И. Тетельбаум // Всероссийская научная молодежная конференция «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника». Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 23–27 ноября 2020 г. – С. 22.

[A48] Исследование свойств и механизмов формирования светоизлучающих включений гексагонального кремния фазы 9R-Si / A.A. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.А. Конаков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // XXV Нижегородская сессия молодых ученых. Материалы тезисов и докладов, Нижний Новгород, 10-13 ноября 2020 г. – С.242-243.

[A49] Study of the 9R-Si hexagonal phase formation with variations in the synthesis conditions / A. A. Nikolskaya, D. S. Korolev, A. N. Mikhaylov, A. I. Belov, A. A. Konakov, D. A. Pavlov and D. I. Tetelbaum // 8th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. Book of abstracts, Saint Petersburg, May 25-28, 2021. – P.94-95.

[A50] Изменение фотолюминесцентных свойств фазы 9R-Si при вариации условий ионного синтеза / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.А. Конаков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // 50-ая Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (ФВЗЧК-2021). Тезисы докладов, Москва, 25 - 27 мая, 2021. – С. 16.

[A51] Light-emitting properties of 9R hexagonal silicon phase synthesized by ion implantation / A. A. Nikolskaya, D. S. Korolev, A. A. Konakov, A. N. Mikhaylov, A. I. Belov, M.O. Marychev, D. A. Pavlov and D. I. Tetelbaum // E-MRS 2021 Spring Meeting. Abstracts, Virtual Conference, May 31-June 03, 2021. – PII.14.

[A52] Свойства ионно-синтезированных нановключений 9R-Si: теория и эксперимент / Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // XXV Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2021». Сборник трудов, Ярославль, 23–27 августа, 2021. Т. 2 – С. 188-191

[A53] Люминесцентные свойства ионно-синтезированных нановключений 9R-Si в структурах SiO2/Si / Д.С. Королев, А.А. Никольская, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, А.А. Конаков, Д.И. Тетельбаум // 14-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом». Материалы конференции, Минск, Беларусь, 21-24 сентября, 2021. – С. 472-475.

[A54] Синтез гексагональной фазы 9R-Si при вариации режимов ионной имплантации / Д.С. Королев, А. Никольская, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, Д.И. Тетельбаум // Международная конференция ФизикА.СПб. Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 18-22 октября, 2021. – С. 157-158.

[A55] Синтез и модификация свойств гексагонального кремния фазы 9R с помощью ионной имплантации для приборов кремниевой фотоники и оптоэлектроники / А.А. Никольская // VI Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего-наука молодых». Сборник тезисов, Москва, 17 – 20 ноября, 2021. – С.132.

[A56] Влияние химической природы имплантированных в систему SiO2/Si атомов на фотолюминесценцию ионно-синтезированного гексагонального кремния фазы 9R-Si / A.A. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, Д.А. Павлов, А. Galeckas, А.Ю. Азаров, А.Ю. Кузнецов, Д.И. Тетельбаум / XXVI Международный Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника». Труды симпозиума, Н. Новгород, 14-17 марта, 2022. – T.2. – C.958-959.

[А57] Влияние химической природы имплантированных в систему SiO₂/Si атомов на формирование и свойства фазы 9R-Si / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, Д.А. Павлов, А. Galeckas, А.Ю. Азаров, А.Ю. Кузнецов, Д.И. Тетельбаум // 51-ая Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (ФВЗЧК-2022). Тезисы докладов, Москва, 24 - 26 мая, 2022. – С. 117.

[A58] Light-emitting 9R hexagonal silicon phase synthesized by ion implantation / A. Nikolskaia, D. Korolev, A. Mikhaylov, A. Belov, A. Konakov, A. Sushkov, D. Pavlov, D. Tetelbaum // 22nd International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM-2022). Book of abstracts, Lisbon, Portugal, July 10-15, 2022. – P.150.

[А59] Формирование гексагональной фазы 9R-Si и светоизлучающие свойства кремния при ионном облучении системы SiO2/Si / Д.И. Тетельбаум, Д.А. Павлов, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, А.А. Сушков, В.Н. Трушин, А.А. Никольская // XIV Международная конференция и XIII Школа молодых ученых и специалистов по актуальным

проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе КРЕМНИЙ-2022. Сборник тезисов, Новосибирск, 26-30 сентября, 2022. – С.68. DOI 10.34077/SILICON2022.

[A60] Ионно-лучевой синтез гексагонального кремния фазы 9R-Si на подложках Si с разной ориентацией / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // XV Российская конференция по физике полупроводников. Тезисы докладов, Нижний Новгород, 03-07 октября, 2022. – С. 32.

[A61] Формирование фазы 9R-Si и фотолюминесценция в образцах SiO2/Si, облученных различными ионами / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, В.Н. Трушин, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, А. Galeckas, А.Ю. Азаров, А.Ю. Кузнецов, Д.И. Тетельбаум // VIII Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и Физико-Химические Основы Ионной Имплантации» (ФФХОИИ-2022). Тезисы докладов, Казань, 11-14 октября, 2022. – С.17.

[A62] Изменение свойств ионно-синтезированного гексагонального кремния фазы 9R-Si при вариации режимов постимплантационного отжига / А.А. Никольская, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Конаков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум // Международная конференция ФизикА.СПб. Тезисы докладов, Санкт-Петербург, 17-21 октября, 2022. – С. 305-306.

[А63] Влияние состава диэлектрической пленки на кремнии и способа ее нанесения на фотолюминесценцию системы диэлектрик / кремний, подвергнутой ионному облучению / А. А. Никольская, Д. С. Королев, А. Н. Михайлов, А. И. Белов, А. А. Конаков, Д. А. Павлов, Д. И. Тетельбаум / XXVII Международный Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника». Труды симпозиума, Н. Новгород, 13-16 марта, 2023. – Т.2. – С.701-702.

Список цитируемой литературы

1. Review of Silicon Photonics Technology and Platform Development / S.Y. Siew, B. Li, F. Gao,

H.Y. Zheng, W. Zhang, P. Guo, S.W. Xie, A. Song, B. Dong, L.W. Luo, C. Li, X. Luo, G.Q. Lo // J. Light. Technol. – 2021. – Vol.39. – P. 4374-4389.

2. Pavesi, L. Routes toward / L. Pavesi // J. Mater. Today. - 2005. - Vol.8. - P. 18-25.

3. Shainline, J. Silicon as an emissive optical medium / J. Shainline, J. Xu // J. Laser & Photon. Rev. – 2007. – Vol.1. – P. 334-348.

4. Davies, G. The optical properties of luminescence centres in silicon / G. Davies // J. Phys. Rep. – 1989. – Vol.176. – P. 83-188.

5. Соболев, Н. полупроводниковый материал для оптоэлектроники / Н. Соболев // Рос. хим. ж. – 2001. – Т. XLV(5-6). – С. 95-101.

 Степихова М.В. Оптически активные центры ионов эрбия в кремниевых матрицах: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07; [Место защиты: Российская академия наук институт физики микроструктур]. — Нижний Новгород, 2006. — 144 с.

7. Efficient Er/O-Doped Silicon Light-Emitting Diodes at Communication Wavelength by Deep Cooling / H. Wen, J. He, J. Hong, S. Jin, Z. Xu, H. Zhu, J. Liu, G. Sha, F. Yue, Y. Dan // Adv. Opt. Mater. – 2020. – Vol.8. – P. 1-8.

Kenyon, A. J. Erbium in silicon / A. Kenyon // J. Semicond. Sci. Technol. – 2005. – Vol.20(12). –
 P. 65.

9. Reed, G.T. Erbium-doped silicon and porous silicon for optoelectronics / G.T. Reed, A.K. Kewell // Mater. Sci. Eng. B. – 1996. – Vol.40. – P. 207-215.

10. Excitation and nonradiative deexcitation processes of in crystalline Si / F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 1998. – Vol.57. – P. 4443.

Optical activation and excitation mechanisms of Er implanted in Si / S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo,
 V. Bellani, A. Carnera, C. Spinella // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol.48. – P. 11782.

Xie, Y.H. Evaluation of erbium-doped silicon for optoelectronic applications / Y.H. Xie, E.A.
 Fitzgerald, Y.J. Mii // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol.70. – P. 3223.

13. Pavesi, L. Thirty Years in Silicon Photonics: A Personal View / L. Pavesi // Front. Phys. – 2021. – Vol.90. – P. 1-30.

14. Bisi, O. Porous silicon: A quantum sponge structure for silicon based optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi // Surf. Sci. Rep. – 2000. – Vol.38. – P. 1-126.

15. Cullis, A.G. The structural and luminescence properties of porous silicon / A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol.82. – P. 909.

Природа пиков фотолюминесценции пористого кремния в интервале длин волн 460–700 нм /
 А. М. Хорт, В.И. Швец, Т.А. Сорокин, Ю.В. Сыров, М.В. Цыганкова, А.Г. Яковенко, Е.Н. Абрамова // Доклады Академии Наук. – 2018. – Т.481. – С. 503-506.

17. Демидова, Н.Е. ЭПР и люминесценция пористого кремния / Н.Е. Демидова, Е.С. Демидов,
В.В. Карзанов // ФТТ. – 2021. – Vol.63. – Р. 370.

18. Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L.T. Canham // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Vol.57. – P. 1046.

19. Silicon nanostructures for photonics / P. Bettotti, M. Cazzanelli, L. Dal Negro, B. Danese, Z. Gaburro, C.J. Oton, G. Vijaya Prakash, L. Pavesi // J. Phys. Condens. Matter. – 2002. – Vol.14. – P. 8253.

20. Optical properties of Si nanocrystals / D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch // Phys. Status Solidi Basic Res. – 1999. – Vol.215. – P. 871.

21. Михайлов А.Н. Люминесцентные свойства систем на основе оксидов с ионносинтезированными на-нокристаллами кремния: дис. канд. физ.-мат. наук: 05.27.01; [Место защиты: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского]. — Нижний Новгород, 2006. — 146 с.

22. Физические основы ионно-лучевого формирования и свойства квантовых точек кремния в диэлектрике / А.Н. Михайлов, А.И. Белов, М.О. Марычев, В.А. Бурдов, Д.И. Тетельбаум. – Учебно-методический комплекс. Нижний Новгород. ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2010. – 66 с. 23. Pearsall, T.P. Electronic and optical properties of Ge-Si superlattices / T.P. Pearsall // Prog. Quantum Electron. – 1994. – Vol.18. – P. 97-152.

24. Kasper, E. (1989). SiGe/Si Superlattices: Strain Influence and Devices. In: Nissim, Y.I., Rosencher, E. (eds) Heterostructures on Silicon: One Step Further with Silicon. NATO ASI Series, vol 160. Springer, Dordrecht.

25. Photoluminescence in short-period Si/Ge strained-layer superlattices / R. Zachai, K. Eberl, G. Abstreiter, E. Kasper, H. Kibbel // Phys. Rev. Lett. – 1990. – Vol.64. – P. 1055.

26. Gnutzmann, U. Theory of direct optical transitions in an optical indirect semiconductor with a superlattice structure / U. Gnutzmann, K. Clausecker // Appl. Phys. – 1974. – Vol.3. – P. 9-14.

27. Measurement of the band gap of GexSi1-x/Si strained-layer heterostructures / D. V. Lang, R. People, J.C. Bean, A.M. Sergent // Appl. Phys. Lett. – 1985. – Vol.47. – P. 1333.

28. Zinovyev, V.A. Si-based light emitters synthesized with Ge⁺ ion bombardment / V.A. Zinovyev, A.F. Zinovieva, Z.V. Smagina // Applied Physics. – 2021. – Vol.130. – P. 153101.

29. Davies, G. Radiative processes in bulk crystalline silicon / G. Davies // J. Lumin. – 1998. – Vol.80. – P. 1-7.

30. Davies, G. Optical measurements of point defects / G. Davies // Semiconductors and Semimetals. – 1998. – Vol.51(B). – P. 1-92.

31. Павлов, П.В. Физика твердого тела / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. – Н. Новгород.: изд-во Нижегородского университета, 1993. – 491 с.

32. Libertino, S. Damage Formation and Evolution in Ion-Implanted Crystalline Si / S. Libertino, A. La Magna // Topics Appl. Physics. – 2010. – Vol.116. – P. 147-212.

Челядинский, А.Р. Дефектно-примесная инженерия в имплантированном кремнии / А.Р.
 Челядинский, Ф.Ф. Комаров // УФН. – 2003. – Т.173, №8. – С. 813-846.

34. Davies, G. The 1018 meV (W or I₁) vibronic band in silicon / G. Davies, E.C. Lightowlers, Z.E. Ciechanowskat // J. Phys. C Solid State Phys. – 1987. – Vol.20. – P. 191-205.

35. Uniaxial stress study of photoluminescence defects created by noble-gas implantation into silicon /

N. Burger, E. Irion, A. Teschner, K. Thonke, R. Sauer // Phys. Rev. B. - 1987. - Vol.35. - P. 3804.

36. Davis, R.J. Photoluminescence of low energy ion bombarded silicon / R.J. Davis, H.U. Habermeier, J. Weber // Appl. Phys. Lett. – 1985. – Vol.47. – P. 1295.

37. Optimization of photoluminescence from W centers in silicon-on-insulator / S.M. Buckley, A.N.
Tait, G. Moody, B. Primavera, S. Olson, J. Herman, K.L. Silverman, S. Papa Rao, S. Woo Nam, R.P.
Mirin, J.M. Shainline // Opt. Express. – 2020. – Vol.28. – P. 16057.

38. Light emitting from the self-interstitial clusters buried in the Si+ self-ion implanted Si films / L.O. Yang, C. Wang, M. Zhou, J. Yang, Y. Yang // Micro Nano Lett. – 2017. – Vol.12. – P. 205-208.

39. Photoluminescence and structural studies on extended defect evolution during high-temperature processing of ion-implanted epitaxial silicon / P.K. Giri, S. Coffa, V. Raineri, V. Privitera, G. Galvagno, A. La Ferla, E. Rimini // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol.89. – P. 4310-4317.

40. Burger, N. New Class of Related Optical Defects in Silicon Implanted with the Noble Gases He, Ne, Ar, Kr, and Xe / N. Burger, K. Thonke, R. Sauer // Phys. Rev. Let. – 1984. – Vol. 52, N 18. – P. 1645-1648.

41. Interstitial aggregates and a new model for the I₁/W optical centre in silicon / B.J. Coomer, J.P. Goss, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon // Phys. B Condens. Matter. – 1999. – Vol. 273–274. – P. 505-508.

42. Menold, T. Signatures of self-interstitials in laser-melted and regrown silicon / T. Menold, M. Ametowobla, J.H. Werner // AIP Advances. – 2021. – Vol. 11. – P. 055212.

43. Photoluminescence study of radiative channels in ion-implanted silicon / O.O. Awadelkarim, A. Henry, B. Monemar, J.L. Lindstrom, Y. Zhang, J.W. Corbett // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol.42. – P. 5635-5640.

44. Light emitting properties of Si+ self-ion implanted silicon-on-insulator from visible to infrared band / L. Ouyang, C. Wang, X. Feng, J. Yang, M. Zhou, F. Qiu, R. Wang, Y. Yang // Opt. Express. – 2018. – Vol. 26, N 12. – P. 15899.

45. Oxygen participation in the formation of the photoluminescence W center and the center's origin in ion-implanted silicon crystals / M. Nakamura, S. Nagai, Y. Aoki, H. Naramoto // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 72, N 11. – P. 1347-1349/

46. Giri, P.K. Evidence for small interstitial clusters as the origin of photoluminescence W band in ionimplanted silicon / P.K. Giri, S. Coffa, E. Rimini // Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 78. – P. 291.

47. Feick, H. Annealing of the photoluminescence W-center in proton-irradiated silicon / H. Feick,
E.R. Weber // Physica B: Condensed Matter. – 1999. – Vol. 273–274. – P. 497-500.

48. Schultz, P.J. Activation energy for the photoluminescence W center in silicon / P.J. Schultz, T.D. Thompson, R.G. Elliman // Appl. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 60, N 1. – P. 59-61.

49. Insights on the atomistic origin of X and W photoluminescence lines in c -Si from ab initio simulations / I. Santos, M. Aboy, P. López, L.A. Marqués, L. Pelaz // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2016. – Vol. 49, N 7. – P. 075109.

50. Aboy, M. W and X Photoluminescence centers in Crystalline Si: Chasing Candidates at Atomic Level Through Multiscale Simulations / M. Aboy, I.N. Santos, P.L. Pez // Journal of Electronic Materials. – 2018. – Vol. 47. – P. 5045-5049.

51. Density-functional study of small interstitial clusters in Si: Comparison with experiments / A. Carvalho, R. Jones, J. Coutinho, P.R. Briddon // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. - 2005.
Vol. 72. - P. 155208.

52. Giri, P.K. Photoluminescence signature of silicon interstitial cluster evolution from compact to extended structures in ion-implanted silicon / P.K. Giri // Semicond. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 20, N 6. – P. 638-644.

53. Photoluminescence investigation of defects after ion-implantation and laser annealing / G. Götz, R. Nebelung, D. Stock, W. Ziegler // Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B. – 1984. – Vol. 2. – P. 757-760.

54. Nakamura, M. Evolution of photoluminescent defect clusters in proton- and copper-implanted silicon crystals during annealing / M. Nakamura, S. Murakami // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94, N 5. – P. 3075-3081.

55. Nakamura, M. Influence of high-energy electron irradiation on the formation and annihilation of the photoluminescence W center and the center's origin in a proton-implanted silicon crystal / M. Nakamura, S. Nagai // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, N 15. – P. 155204.

56. Observation on photoluminescence evolution in 300 keV self-ion implanted and annealed silicon /
Y. Yang, J.M. Bao, Y.X. Jin, L. Li, J. Yang, C. Wang // Materials Technology. – 2012. – Vol. 27, N 1.
– P. 130-132.

57. Yang, Y. Sub-bandgap luminescence centers in silicon created by self-ion implantation and thermal annealing / Y. Yang, C. Wang, M.J. Aziz // J. Appl. Phys. – 2010 – Vol. 107. – P. 123109.

58. Photoluminescence response of ion-implanted silicon / R.E. Harding, G. Davies, S. Hayama, P.G. Coleman, C.P. Burrows, J. Wong-Leung // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89, N 18. – P. 181917.

59. Point defect engineered Si sub-bandgap light-emitting diode / J. Bao, M. Tabbal, T. Kim, S. Charnvanichborikarn, J.S. Williams, M.J. Aziz, F. Capasso // Opt. Express. – 2007. – Vol. 15. – P. 6727.

60. Charnvanichborikarn, S. Effect of boron on interstitial-related luminescence centers in silicon / S. Charnvanichborikarn, B.J. Villis, B.C. Johnson // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96. – P. 051906.

61. Effect of boron on formation of interstitial-related luminescence centres in ion implanted silicon / J.C. McCallum, B.J. Villis, B.C. Johnson, N. Stavrias, J.E. Burgess, S. Charnvanichborikarn, J. Wong-Leung, J.S. Williams, C. Jagadish // J. Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. – 2011. – Vol.208. – P. 620-623.

 62. Температурные зависимости интенсивностей фотолюминесценции центров в кремнии, имплантированном ионами эрбия и кислорода / Н.А. Соболев, К.Ф. Штельмах, А.Е. Калядин, Е.И. Шек // ФТП. – 2015. – Т. 49, вып.12. – С. 1700-1703.

63. Buckley, S. All-silicon light-emitting diodes waveguide-integrated with superconducting single-photon detectors / S. Buckley, J. Chiles, A.N. McCaughan // Appl. Phys. Lett. – 2017. – Vol. 111. – P. 141101.

64. Detection of Single W-Centers in Silicon / Y. Baron, A. Durand, P. Udvarhelyi, T. Herzig, M. Khoury, S. Pezzagna, J. Meijer, I. Robert-Philip, M. Abbarchi, J.M. Hartmann, V. Mazzocchi, J.M. Gérard, A. Gali, V. Jacques, G. Cassabois, A. Dreaú // J. ACS Photonics – 2022. – Vol.9(7). – P. 2337-2345.

65. Tkachev, V.D. Noble Gas Atoms as Chemical Impurities in Silicon / V.D. Tkachev, A.V. Mudryi, N.S. Minaev // J. Phys. Stat. Sol. (a). – 1984. – Vol. 81, N 1. – P. 313-321.

66. Photoluminescence evolution in self-ion-implanted and annealed silicon / Y. Yang, C. Wang, R.D. Yang, L. Li, F. Xiong, J.M. Bao // J. Chinese Phys. B. – 2009. – Vol.18. – P. 4906-4911.

67. Study on the defect-related emissions in the light self-ion-implanted Si films by a silicon-oninsulator structure / C. Wang, Y. Yang, R.D. Yang, L. Li, F. Xiong, J.M. Bao // Chinese Phys. B. – 2011. – Vol. 20 – P. 026802.

 Cherkova, S.G. Luminescence Properties of FZ Silicon Irradiated with Swift Heavy Ions, Semiconductors / S.G. Cherkova, V.A. Skuratov, V.A. Volodin // J. Semiconductors – 2019. – Vol.53. – P. 1427-1430.

69. The temperature dependence of the 969 meV "G" optical transition in silicon / G. Davies, H. Brian, E.C. Lightowlers, K. Barraclough, M.F. Thomaz // Semicond. Sci. Technol. – 1989. – Vol. 4. – P. 200-206.

70. Broad Diversity of Near-Infrared Single-Photon Emitters in Silicon / A. Durand, Y. Baron, W. Redjem, T. Herzig, A. Benali, S. Pezzagna, J. Meijer, A.Y. Kuznetsov, J.M. Gérard, I. Robert-Philip, M. Abbarchi, V. Jacques, G. Cassabois, A. Dréau // Phys. Rev. Lett. – 2021. – Vol. 126. – P. 1-6.

71. Engineering telecom single-photon emitters in silicon for scalable quantum photonics, / M.
Hollenbach, Y. Berencén, U. Kentsch, M. Helm, G. V. Astakhov // Opt. Express. – 2020. – Vol. 28. –
P. 26111.

72. G-centre formation and behaviour in a silicon on insulator platform by carbon ion implantation and proton irradiation / D.D. Berhanuddin, N.E.A. Razak, M.A. Lourenço, B.Y. Majlis, K.P. Homewood // Sains Malaysiana. – 2019. – Vol. 48. – P. 1251-1257.

73. Identification of a Telecom Wavelength Single Photon Emitter in Silicon / P. Udvarhelyi, B. Somogyi, G. Thiering, A. Gali // Phys. Rev. Lett. – 2021. – Vol. 127. – P. 1-6.

74. New model of the irradiation-induced 0.97-eV (G) line in silicon: A CS-Si* complex / K. Thonke,
H. Klemisch, J. Weber, R. Sauer // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 24. – P. 5874.

75. Photoluminescence characterization of defects created in electron-irradiated silicon at elevated temperatures / I.A. Buyanova, B. Monemar, J.L. Lindström, T. Hallberg, L.I. Murin, V.P. Markevich // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. – 2000 – Vol.72(2-3). – P. 146-149.

76. Baek, D. Properties of Silicon for Photoluminescence / D. Baek // Appl. Sci. Converg. Technol. – 2014. – Vol.23(3). – P.113-127.

77. Photoluminescence Spectroscopy of Thermal Donors and Oxygen Precipitates Formed in Czochralski Silicon at 450 °C / M. Siriwardhana, F. Rougieux, R. Basnet, H.T. Nguyen, D. Macdonald // IEEE J. Photovoltaics. – 2022. – Vol.12(1). – P. 222-229.

78. Minaev, N.S. Thermally-induced defects in silicon containing oxygen and carbon / N.S. Minaev,
A. V. Mudryi // Phys. Status Solidi. – 1981. – Vol.68(2). –P. 561-565.

79. Photoluminescence emission in the 0.7-0.9 eV range from oxygen precipitates, thermal donors and dislocations in silicon / S. Pizzini, M. Guzzi, E. Grillit, G. Borionetti // J. Phys. Condens. Matter. – 2000. – Vol.12(49). – P. 10131-10143.

80. Handb. Photovolt. Silicon. Oxygen Impurity in Crystalline Silicon. In: Yang, D. (eds) / G. Kissinger – Springer, Berlin, Heidelberg, 2019. – pp. 399-436.

81. Oxygen precipitation in silicon / A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol.77. – P. 4169-4244.

82. Transition from small interstitial clusters to extended {311} defects in ion-implanted Si / S. Coffa,
S. Libertino, C. Spinella // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 76 – P. 321.

83. Optical properties of D and S defects induced by Si+/Ni+ ions co-implanting into Si films on insulator / C. Wang, D. Chen, S. Huang, K. Rong, C. Xu, S. Tang, J. Yang, R. Wang, F. Qiu, T. Sun, J. Zhang, Y. Yang // Nanotechnology.– 2020. – Vol.31(24). P. 245704.

84. Direct correlation of R-line luminescence with rod-like defect evolution in ion-implanted and annealed silicon / S. Charnvanichborikarn, J. Wong-Leung, C. Jagadish, J.S. Williams // MRS Commun. – 2012. – Vol.2. – P. 101-105.

85. Структура и люминесценция кремния, облученного протонами / Н.Н. Герасименко, А.Н. Михайлов, В.В. Козловский, О.А. Запорожан, Н.А. Медетов, Д.И. Смирнов, Д.А. Павлов, А.И. Бобров // Перспективные материалы. – 2013. – Т. 8. – С. 18-23.

86. Photoluminescence, deep level transient spectroscopy and transmission electron microscopy measurements on MeV self-ion implanted and annealed n-type silicon / D.C. Schmidt, B.G. Svensson, M. Seibt, C. Jagadish, G. Davies // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88. – P.2309-2317.

87. Photoluminescence associated with {113} defects in oxygen-implanted silicon / N.A. Sobolev,
A.E. Kalyadin, E.I. Shek, K.F. Shtel'makh, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii, L.I. Fedina // Phys. Status
Solidi Appl. Mater. Sci. – 2017. – Vol. 214. – P. 1700317.

88. Влияние дозы имплантации и длительности отжига на люминесцентные свойства (113) дефектов в Si, имплантированном ионами кислорода / Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, П.Н. Аруев, В.В. Забродский // ФТТ. – 2016. – Т. 58, вып.12. – С. 2411-2414.

89. Влияние температуры измерения на люминесцентные свойства (113) дефектов в кремнии, имплантированном ионами кислорода / Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, Е.И. Шек, К.Ф. Штельмах // ФТП. – 2017. – Т. 51. – С. 1182.

90. Extended defects and precipitation in heavily B-doped silicon / O. Cojocaru-Mirédin, F. Cristiano,
P.F. Fazzini, D. Mangelinck, D. Blavette // Thin Solid Films. – 2013. – Vol.534. – P. 62-66.

91. Silicon Light-Emitting Diodes with Luminescence from (113) Defects / A.E. Kalyadin, K.F. Shtel'makh, P.N. Aruev, V. V. Zabrodskii, K. V. Karabeshkin, E.I. Shek, N.A. Sobolev // Semiconductors. – 2020. – Vol. 54. – P. 687-690.

92. Jones, K.S. A systematic analysis of defects in ion-implanted silicon, / K.S. Jones, S. Prussin, E.R.
Weber //Appl. Phys. A Solids Surfaces. – 1988. – Vol.45. – P.1-34.

93. Extended Defects in O⁺-Implanted Si Layers and Their Luminescence / V.I. Vdovin, L.I. Fedina,
A.K. Gutakovskii, A.E. Kalyadin, E.I. Shek, K.F. Shtel'makh, N.A. Sobolev //Crystallogr. Reports. –
2021. – Vol.66. – P. 625-635.

94. Соболев, Н.А. Инженерия дефектов в имплантационной технологии кремниевых светоизлучающих структур с дислокационной люминесценцией / Н.А. Соболев // ФТП. – 2010. – Т.44(1). – С. 3-25.

95. Structural Transformations of the Dislocation Cores in Si and Their Relationship with Photoluminescence / L.I. Fedina, A.K. Gutakovskii, V.I. Vdovin, T.S. Shamirzaev // Crystallogr. Reports. – 2021. Vol.66. – P. 636-643.

96. Luminescent and Structural Properties of Electron-Irradiated Silicon Light-Emitting Diodes with Dislocation-Related Luminescence / N.A. Sobolev, A.E. Kalyadin, E.I. Shek, K.F. Shtel Makh, A.K. Gutakovskii, V.I. Vdovin, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetel'Baum, D. Li, D. Yang, L.I. Fedina // Mater. Today Proc. – 2018. – Vol.5. P.14772-14777.

97. Structural and luminescent properties of electron-irradiated silicon / N.A. Sobolev, P.N. Aruev, A.E. Kalyadin, E.I. Shek, V. V. Zabrodskiy, A.S. Loshachenko, K.F. Shtel'makh, V.I. Vdovin, L. Xiang, D. Yang // AIP Conf. Proc. – 2014. – Vol.1583. – P. 90-93.

98. Влияние примеси бора на излучательные свойства дислокационных структур в кремнии, сформированных путем имплантации ионов Si⁺ / A.H. Терещенко, Д.С. Королев, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.А. Никольская, Д.А. Павлов, Д.И. Тетельбаум, Э.А. Штейнман // ФТП. – 2018. Т.52(7). С. 702-707.

99. Хохлов, А.Ф. Аллотропия кремния / А.Ф. Хохлов, А.И. Машин. – Н. Новгород.: изд-во Нижегородскогогосударственного университета им. Н.И. Лобачевского, 2002. – 222 с.

100. Wentorf, R.H. Two New Forms of Silicon / R.H. Wentorf, J.S. Kasper // Science. – 1963. – Vol.139. – P. 338-339.

101. Raffy, C. Properties of hexagonal polytypes of group-IV elements from first-principles calculations / C. Raffy, J. Furthmuller, F. Bechstedt // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol.66. – P. 075201.

102. Theoretical investigations of group IV alloys in the Lonsdaleite phase / Q. Fan, C. Chai, Q. Wei,
K. Wong, Y. Liu, Y. Yang // J. Mater. Sci. – 2018. – Vol.53. – P. 2785-2801.

103. Visible and Infra-red Light Emission in Boron-Doped Wurtzite Silicon Nanowires / F. Fabbri, E. Rotunno, L. Lazzarini, N. Fukata, G. Salviati // Scientific Reports. – 2014. – Vol.4. – P. 3603.

104. Fabrication of quasi-hexagonal Si nanostructures and its application for flexible crystalline ultrathin Si solar cells / Y. Lee, Y. Woo, D. Lee, I. Kim // Sol. Energy. – 2020. – Vol.208. – P. 957-965.

105. Kita, R. Relative stabilities of Si polytypes under biaxial stress: A first-principles study / R. Kita,
M. Toyoda, S. Saito // Phys. Rev. Mater. - 2021. - Vol.5. - P. 063402

106. Elastic anisotropy and thermal conductivity of silicon allotropes / Q.Y. Fan, R.L. Yang, W. Zhang, S.N. Yun // Results Phys. – 2019. – Vol.15. – P. 102580.

107. Electrical properties of 2H-Si microwire grown by mixed-source hydride vapor phase epitaxy / S. Shin, K.H. Kim, G.S. Lee, J.H. Lee, H.S. Ahn, H.Y. Cha // Results Phys. – 2022. – Vol.40. – P. 105857.

108. Scripta Materialia Mechanical properties of hexagonal silicon / T. Liang, L. Xiong, H. Lou, F. Lan, J. Zhang, Y. Liu, D. Li, Q. Zeng, Z. Zeng // Scr. Mater. – 2022. – Vol.220. – P. 114936.

109. Wang, S.Q. Ab initio elastic constants for the lonsdaleite phases of C, Si and Ge / S.Q. Wang, H.Q. Ye // J. Phys. Condens. Matter. – 2003. – Vol.15. – P.5307–5314.

110. First-principles study on the electronic, mechanical and optical properties for silicon allotropes in hexagonal 2–7 stacking orders / Y. Wei, J. Li, X.Z. Shi, J. Li, C. He // Scr. Mater. – 2022. – Vol.219. – P. 114843.

111. Шаскольская, М.П. Кристаллография: учеб. Пособие для вузов / М.П. Шаскольская. –М.: Высш. Шк., 1984. – 376 с.

112. Liu, X. Kinetically-induced hexagonality in chemically grown silicon nanowires / X. Liu, D. Wang // Nano Res. – 2009. – Vol.2. – P. 575-582.

113. Kaewmaraya, T. Accurate Estimation of Band Offsets in Group IV Polytype Junctions: A First-Principles Study / T. Kaewmaraya, L. Vincent, M. Amato // J. Phys. Chem. C. – 2017. – Vol.121. – P. 5820-5828.

114. Direct-bandgap emission from hexagonal Ge and SiGe alloys / E.M.T. Fadaly, A. Dijkstra, J.R. Suckert, D. Ziss, M.A.J. van Tilburg, C. Mao, Y. Ren, V.T. van Lange, K. Korzun, S. Kölling, M.A. Verheijen, D. Busse, C. Rödl, J. Furthmüller, F. Bechstedt, J. Stangl, J.J. Finley, S. Botti, J.E.M. Haverkort, E.P.A.M. Bakkers //Nature. – 2020. – Vol.580. – P. 205-209.

115. Fontcuberta, A. Nanostructured alloys light the way to silicon-based photonics / A. Fontcuberta I Morral // Nature. – 2020. – Vol.580. – P. 188-189.

116. Galvão Tizei, L.H. Electronic structure and optical properties of semiconductor nanowires polytypes / L.H. Galvão Tizei, M. Amato // Eur. Phys. J. B. – 2020. – Vol.93. – P. 1-20.

117. De, A. Electronic structure and optical properties of Si, Ge and diamond in the lonsdaleite phase /
A. De, C.E. Pryor // J. Phys.: Condens. Matter. – 2014. – Vol.26. – P. 045801.

118. Wurtzite silicon as a potential absorber in photovoltaics: Tailoring the optical absorption by applying strain / C. Rödl, T. Sander, F. Bechstedt, J. Vidal, P. Olsson, S. Laribi, J.-F. Guillemoles // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol.92. – P. 045207.

119. Ab initio survey of the electronic structure of tetrahedrally bonded phases of silicon / B.D.
Malone, J.D. Sau, M.L. Cohen // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. - 2008. - Vol.78. - P.
1-7.

120. Persson, C. Electronic band structure in hexagonal close-packed Si polytypes / C. Persson, E. Janzén // J. Phys. Condens. Matter. – 1998. – Vol.10. – P. 10549-10555.

121. Bulk Crystalline 4H -Silicon through a Metastable Allotropic Transition / T.B. Shiell, L. Zhu,
B.A. Cook, J.E. Bradby, D.G. McCulloch, T.A. Strobel // Phys. Rev. Lett. - 2021. - Vol.126. - P. 215701.

122. Preparing the Way for Doping Wurtzite Silicon Nanowires while Retaining the Phase / F. Fabbri,
E. Rotunno, L. Lazzarini, D. Cavalcoli, A. Castaldini, N. Fukata, K. Sato, G. Salviati, A. Cavallini //
Nano Lett. – 2013. – Vol.13. – P. 5900-5906.

123. Sieh, K.S. A Localized Orbital Description of Si Using Non-Local Potentials / K.S. Sieh, P. V. Smith // Phys. Status Solidi. – 1985. – Vol.129. – P. 259-269.

124. Bandet, J. Vibrational and electronic properties of stabilized wurtzite-like silicon / J. Bandet, B. Despax, M. Caumont // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – Vol.35. – P. 234-239.

125. In situ-grown hexagonal silicon nanocrystals in silicon carbide-based films / J.H. Kim, C. Huh, N.-M. Park, C.-J. Choi, M. Suemitsu // Nanoscale Research Letters. – 2012. – Vol.7. – P. 634.

126. Nature of Hexagonal Silicon Forming via High-Pressure Synthesis: Nanostructured Hexagonal
4H Polytype / S. Pandolfi, C. Renero-Lecuna, Y. Le Godec, B. Baptiste, N. Menguy, M. Lazzeri, C.
Gervais, K. Spektor, W.A. Crichton, O.O. Kurakevych // Nano Lett. – 2018. – Vol.18. – P. 5989-5995.

127. Optical property of hexagonal (2H) silicon crystal / H.S. Ahn, S.W. Kim, G.S. Lee, K.H. Kim, J.H. Lee, D.H. Ha, Y.T. Chun, S. Ryu // Semicond. Sci. Technol. – 2021. – Vol.36. – P. 095023.

128. Direct bandgap measurements in a three-dimensionally macroporous silicon 9R polytype using monochromated transmission electron microscope / L. Gu, Y. Yu, W. Sigle, N. Usami, S. Tsukimoto, J. Maier, Y. Ikuhara, P. A. van Aken // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol.97. – P. 213102.

129. Crystal Phase Effects in Si Nanowire Polytypes and Their Homojunctions / M. Amato, T. Kaewmaraya, A. Zobelli, M. Palummo, R. Rurali // Nano Lett. – 2016. – Vol.16. – P. 5694-5700.

130. Phase Transformations of Group IV Elements: Carbon, Silicon, Germanium after Treatment Under Cyclic Stresses Up to 6 Gpa /B.A. Kulnitskiy, T.A. Gordeeva, D.A. Ovsyannikov, M.Y. Popov, V.D. Blank // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. – 2020. – Vol.63(12). – P. 10-15.

131. Fan, L. A review on metastable silicon allotropes / L. Fan, D. Yang, D. Li // Materials (Basel). – 2021. – Vol.14. – P. 1-19.

132. Silicon Allotropy and Chemistry at Extreme Conditions / O.O. Kurakevych, Y. Le Godec, W.A. Crichton, T.A. Strobel // Energy Procedia. – 2016. – Vol.92. – P. 839-844.

133. Exploring silicon allotropy and chemistry by high pressure - High temperature conditions / O.O. Kurakevych, Y. Le Godec, T.A. Strobel, D.Y. Kim, W.A. Crichton, J. Guignard // J. Phys. Conf. Ser. – 2017. – Vol.950. – P. 042049.

134. Kailer, A. Phase transformations of silicon caused by contact loading / A. Kailer, Y.G. Gogotsi,
K.G. Nickel // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 81. – P. 3057.

135. Tan, T.Y. On the diamond-cubic to hexagonal phase transformation in silicon / T.Y. Tan, H. Foll // Philos. Mag. A. – 1981. – Vol.44, No 1. – P. 127-140.

136. Thermal evolution of the indentation-induced phases of silicon / S. Wong, B.C. Johnson, B. Haberl, A. Mujica, J.C. McCallum, J.S. Williams, J.E. Bradby // J. Appl. Phys. – 2019. – Vol.126. – P. 105901.

137. Hu, J.Z. Phases of silicon at high pressure / J.Z. Hu, I.L. Spain // Solid State Commun. – 1984. – Vol.51, No 5. – P. 263-266.

138. Synthesis of an open-framework allotrope of silicon / D.Y. Kim, S. Stefanoski, O.O. Kurakevych,
T.A. Strobel // Nature Materials. – 2015. – Vol. 14. – P. 169-173.

139. Needs, R.J. Transition from -tin to simple hexagonal silicon under pressure / R.J. Needs, R.M. Martin // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol.30. – P. 5390-5392.

140. Jennings, H.M. A Hexagonal (Wurtzite) Form of Silicon / H.M. Jennings, M.H. Richman // Science. – 1976. – Vol.193, №4259. – P. 1242-1243.

141. Shear-driven phase transformation in silicon nanowires / L. Vincent, D. Djomani, M. Fakfakh, C. Renard, B. Belier, D. Bouchier, G. Patriarche // Nanotechnology. – 2018. – Vol.29(12). – P. 125601.

142. High-Pressure Si Phases and the Mutual Orientation of Their Structures. HRTEM Studies / T. Gordeeva, B. Kulnitskiy, M. Popov, D. Ovsyannikov, V. Blank // Phys. Solid State. – 2021. – Vol.63. – P. 844-849.

143. The formation of hexagonal silicon at twin intersections / U. Dahmen, C.J. Hetherington, P. Pirouz, K.H. Westmacott // Scr. Metall. – 1989. – Vol.23(2). – P. 269-272.

144. Cerva, H. High-resolution electron microscopy of diamond hexagonal silicon in low pressure chemical vapor deposited polycrystalline silicon / H. Cerva // J. Mat. Res. – 1991. – Vol.6, №11. – P. 2324-2336.

145. Stable hexagonal-wurtzite silicon phase by laser ablation / Y. Zhang, Z. Iqbal, S. Vijayalakshmi,
H. Grebel // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol.75. – P. 2758-2760.

146. Kim, T.H. Hexagonal silicon formation by pulsed laser beam annealing / T.H. Kim, J.Y. Lee // Mater. Lett. – 1996. – Vol.27. – P. 275-279.

147. Kim, J.H. High-resolution transmission electron microscopy study of pulsed laser beam crystallized Si thin film: The formation of hexagonal Si and defects / J.H. Kim, J.Y. Lee // Thin Solid Films. – 1997. – Vol.292. – P. 313-317.

148. Exotic silicon phases synthesized through ultrashort laser-induced microexplosion: Characterization with Raman microspectroscopy / L.A. Smillie, M. Niihori, L. Rapp, B. Haberl, J.S. Williams, J.E. Bradby, C.J. Pickard, A. V. Rode // Phys. Rev. Mater. – 2020. – Vol.4. P. 1-8.

149. Marfaing, J. Formation of a hexagonal silicon phase after pulsed laser excitation / J. Marfaing, W. Marine // Philos. Mag. Lett. – 1989. – Vol.59. – P. 87-94.

150. Epitaxial growth of hexagonal silicon polytypes on sapphire / D.A. Pavlov, A. V. Pirogov, N.O. Krivulin, A.I. Bobrov // Semiconductors. – 2015. – Vol.49. – P. 95-98.

151. Formation of Si twinning-superlattice: First step towards Si polytype growth / A. Fissel, E. Bugiel, C.R. Wang, H.J. Osten // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. – 2006. – Vol.134. P. 138-141

152. Epitaxial growth of non-cubic silicon / A. Fissel, C. Wang, E. Bugiel, H.J. Osten // Microelectron.
J. - 2005. - Vol.36. - P. 506-509.

153. Hexagonal Silicon Realized / H.I.T. Hauge, M.A. Verheijen, S. Conesa-Boj, T. Etzelstorfer, M. Watzinger, D. Kriegner, I. Zardo, C. Fasolato, F. Capitani, P. Postorino, S. Kölling, A. Li, S. Assali, J. Stang, E.P.A.M. Bakkers // Nano Letters. – 2015. – Vol.15, №9. – P. 5855-5860.

154. Hexagonal silicon grown from higher order silanes / Y. Ren, P. Leubner, M.A. Verheijen, J.E.M. Haverkort, E.P.A.M. Bakkers // Nanotechnology. – 2019. – Vol.30(29). – P. 295602.

155. Direct evidence of 2H hexagonal Si in Si nanowires / Z. He, J.L. Maurice, Q. Li, D. Pribat // Nanoscale. – 2019. – Vol.11. – P. 4846-4853

156. Shukla, A.K. Raman study of phase transformation from diamond structure to wurtzite structure in the silicon nanowires / A.K. Shukla, S. Dixit // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2016. – Vol.49. – P. 285304.

157. Epitaxial diamond-hexagonal silicon nano-ribbon growth on (001) silicon / Y. Qiu, H. Bender, O. Richard, M.-S. Kim, E. Van Besien, I. Vos, M. de Potter de ten Broeck, D. Mocuta, W. Vandervorst // Sci. Rep. – 2015. – Vol.5. – P. 12692.

158. Preparing the Way for Doping Wurtzite Silicon Nanowires while Retaining the Phase / F. Fabbri,
E. Rotunno, L. Lazzarini, D. Cavalcoli, A. Castaldini, N. Fukata, K. Sato, G. Salviati, A. Cavallini //
Nano Lett. - 2013. - Vol.13. - P. 5900-5906.

159. Atomic structural analysis of nanowire defects and polytypes enabled through cross-sectional lattice imaging / E.R. Hemesath, D.K. Schreiber, C.F. Kisielowski, A.K. Petford-Long, L.J. Lauhon // Small. – 2012. – Vol.8. – P. 1717-1724.

160. Synthesis of Silicon Nanowires with Wurtzite Crystalline Structure by Using Standard Chemical Vapor Deposition / A. Fontcuberta i Morral, J. Arbiol, J.D. Prades, A. Cirera, J.R. Morante // Adv. Mater. – 2007. – Vol.19. – P. 1347-1351.

161. Ordered stacking fault arrays in silicon nanowires / J.L. Francisco, R.H. Eric, L.J. Lauhon // Nano Lett. – 2009. – Vol.9. – P. 2774-2779.

162. Silicon Nanowire Polytypes: Identification by Raman Spectroscopy, Generation Mechanism, and Misfit Strain in Homostructures / F.J. Lopez, U. Givan, J.G. Connell, L.J. Lauhon // ACS Nano. – 2011. – Vol.5, No 11. – P. 8958-8966.

163. Thermodynamic driving force in the formation of hexagonal-diamond Si and Ge nanowires / E. Scalise, A. Sarikov, L. Barbisan, A. Marzegalli, D.B. Migas, F. Montalenti, L. Miglio // Appl. Surf. Sci. – 2021. – Vol.545. – P. 148948.

164. Preferential Positioning, Stability, and Segregation of Dopants in Hexagonal Si Nanowires / M. Amato, S. Ossicini, E. Canadell, R. Rurali // Nano Lett. – 2019. – Vol.19. – P. 866-876.

165. Natural occurrence of the diamond hexagonal structure in silicon nanowires grown by a plasmaassisted vapour-liquid-solid method / J. Tang, J.L. Maurice, F. Fossard, I. Florea, W. Chen, E. V. Johnson, M. Foldyna, L. Yu, P. Rocai Cabarrocas // Nanoscale.– 2017. – Vol.9. – P. 8113-8118. 166. Rudawski, N.G. Defective Solid-Phase Epitaxial Growth of Si / N.G. Rudawski, A.G. Lind, T.P. Martin // 1st ed., Elsevier Inc. – 2015. – Vol.91. – P. 123-163.

167 HREM Investigation of Twinning in Very High Dose Phosphorus Ion-Implanted Silicon / H.

Bender, A. De Veirman, J. Van Landuyt, S. Amelinckx // Appl. Phys. A. - 1986. - Vol.39. - P. 83-90.

168. A critical evaluation of Ag- A nd Ti-hyperdoped Si for Si-based infrared light detection / S.Q. Lim, A.J. Akey, E. Napolitani, P.K. Chow, J.M. Warrender, J.S. Williams // J. Appl. Phys. – 2021. – Vol.129. – P. 065701.

169. Bender, H. Rod-like defects in silicon: Coesite or hexagonal silicon? / H. Bender, J. Vanhellemont // Phys. Status Solidi. – 1988. – Vol.107(2). – P. 455-467.

170. An electron microscopy study of defect structures in recrystallized amorphous layers of self-ionirradiated (111) silicon / M.D. Rechtin, P.P. Pronko, G. Foti, L. Csepregi, E.F. Kennedy, J.W. Mayer // Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop. – 1978. – Vol.37. – P. 605-620.

171. Au-rich filamentary behavior and associated subband gap optical absorption in hyperdoped Si / W. Yang, A.J. Akey, L.A. Smillie, J.P. Mailoa, B.C. Johnson, J.C. McCallum, D. MacDonald, T. Buonassisi, M.J. Aziz, J.S. Williams // Phys. Rev. Mater. – 2017. – Vol.1. – P. 074602.

172. Solid-Phase Epitaxy / B.C. Johnson, J.C. McCallum, M.J. Aziz. – WI, USA: Elsevier B.V., 2015. – P. 317-363.

173. Stressed multidirectional solid-phase epitaxial growth of Si / N.G. Rudawski, K.S. Jones, S. Morarka, M.E. Law, R.G. Elliman // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol.105. – P. 081101.

174. Narayan, J. Interface structures during solid-phase-epitaxial growth in ion implanted semiconductors and a crystallization model / J. Narayan // J. Appl. Phys. – 1982. – Vol.53. – P. 8607-8614.

175. Orientation dependence of high speed silicon crystal growth from the melt / A.G. Cullis, N.G. Chew, H.C. Webber, D.J. Smith // J. Cryst. Growth. – 1984. – Vol.68. – P. 624-638.

176. Hexagonal phase produced by hot implants in silicon / M. Servidori, S. Cannavò, G. Ferla, A. La Ferla, S.U. Campisano, E. Rimini // Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B. Vol.19–20. – P. 317-321.

177. Modification of silicon structure during highly intensive Ar⁺ ion implantation / F.F. Komarov,
A.P. Novikov, T.T. Samoilyuk, V.S. Solovyev, S.Y. Shiryaev // Radiat. Eff. – 1985. – Vol.90. – P.
307-315.

178. Substrate-orientation dependence of the epitaxial regrowth rate from Si-implanted amorphous Si /
L. Csepregi, E.F. Kennedy, J.W. Mayer, T.W. Sigmon // J. Appl. Phys. – 1978. – Vol.49. – P. 39063911.

179. Ho, K.T. Substrate orientation dependence of enhanced epitaxial regrowth of silicon, K.T. Ho, I. Suni, M.A. Nicolet // J. Appl. Phys. – 1984. – Vol.56. – P. 1207-1212.

180. Influence of 16O, 12C, 14N, and noble gases on the crystallization of amorphous Si layers / E.F. Kennedy, L. Csepregi, J.W. Mayer, T.W. Sigmon //J. Appl. Phys. – 1977. – Vol.48. – P. 4241-4246.

181. Орлов, А.М. Физические основы технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А.М. Орлов, Б.М. Костишко, А.А. Скворцов // – Учебное пособие. – Ульяновск: УлГУ. – 2014. – 423 с.

182. Петухов, В.Ю. Ионно-лучевые методы получения тонких пленок. / Петухов, В.Ю., Гумаров Г.Г. // – Учебно-методический комплекс. – Казань: Изд-во Казанского университета. – 2010. – 87 с.

183. Technological features of dc and rf magnetron / V. Buranich, I. Shelest, O. Goncharov, A. Iunda,
S. Goncharova // J. Nano- Electron. Phys. – 2018. – Vol.10(3). – P. 03002.

184. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010) / J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. – 2010. – Vol.268(11-12). – P. 1818-1823.

185. Зорин, Е.И. Ионное легирование полупроводников / Е.И. Зорин, П.В. Павлов, Д.И. Тетельбаум. – М.: Энергия, 1975. – 195 с.

186. Риссел, Х. Ионная имплантация / Х. Риссел, И. Руге. – М. : Наука, 1983. – 358 с.

187. Composition and luminescence of Si and SiO2 layers co-implanted with Ga and N ions / D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, A.A. Konakov, V.K. Vasiliev, D.E. Nikolitchev, S.I. Surodin, D.I. Tetelbaum, M. Kumar // Int. J. Nanotechnol. – 2017. – Vol.14(7-8). – P. 637-645.

188. Room temperature Photoluminescence characterization of low dose As+ implanted Si after rapid thermal annealing / W.S. Yoo, M. Yoshimoto, A. Sagara, S. Shibata // ECS Solid State Lett. – 2015. – Vol.4. – P. 51-54.

189. Чупрунов, Е.В. Кристаллография / Е.В. Чупрунов, А.Ф. Хохлов, М.А. Фаддеев. – М.: Издательство Физико-математической литературы, 2000. – 496.

190. Марычев, М.О. Практическое руководство по оптической спектроскопии твердотельных наноструктур и объёмных материалов / Марычев М.О, Горшков А.П.. – Учебно-методический комплекс. – Н. Новгород: Изд-во Нижегородского университета. – 2007. – 89 с.

191. Quantum ESPRESSO // официальный сайт разработчиков. – URL: https://www.quantum-espresso.org/

192. Carter, G. A modification to defect accumulation models of amorphisation / G. Carter // Radiat. Eff. Lett. – 1983. – Vol.86. – P. 25-28. 193. Modification of mechanical properties of Si crystal irradiated by Kr-beam / X. Guo, S. Momota,
N. Nitta, T. Yamaguchi, N. Sato, H. Tokaji // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol.349. – P. 123-128.

194. Broadband infrared photoluminescence in silicon nanowires with high density stacking faults / Y. Li, Z. Liu, X. Lu, Z. Su, Y. Wang, R. Liu, D. Wang, J. Jian, J.H. Lee, H. Wang, Q. Yu, J. Bao // Nanoscale. – 2015. – Vol.7(5). – P. 1601-1605.

195. Intense monochromatic light emission from multiple nanoscale twin boundaries in indirect-gap AlGaAs epilayers / Y. Ohno, N. Yamamoto, K. Shoda, S. Takeda // Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett. – 2007. – Vol.46(35). – P. 830-832.

196. Nanostructure: Epitaxial diamond polytypes on silicon / Y. Lifshitz, X.F. Duan, N.G. Shang, Q. Li, L. Wan, I. Bello, S.T. Lee // Nature. – 2001. – Vol.412(6845). – P. 404.

197. Direct bandgap measurements in a three-dimensionally macroporous silicon 9R polytype using monochromated transmission electron microscope / L. Gu, Y. Yu, W. Sigle, N. Usami, S. Tsukimoto, J. Maier, Y. Ikuhara, P.A. Van Aken // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol.97. – P. 4-6.

198. Эпитаксиальный рост гексагональных политипов кремния на сапфире /Д.А. Павлов, А.В. Пирогов, Н.О. Кривулин, А.И. Бобров // ФТП. – 2015. – Т49(1). – С. 98-101

199. Okulich, E. V. Calculating Silicon-Amorphization Doses under Medium-Energy Light-Ion Irradiation / E. V Okulich, V.I. Okulich, D.I. Tetelbaum // Semicond. – 2020. – Vol.54. – P. 916-922.

200. Okulich, E. V. Calculation of the Influence of the Ion Current Density and Temperature on the Accumulation Kinetics of Point Defects under the Irradiation of Si with Light Ions / E. V. Okulich, V.I. Okulich, D.I. Tetelbaum // Semicond. – 2018. – Vol.52. – P. 1091-1096.

201. Anomalous evolution of bubbles in krypton-implanted SiO2 / H. Assaf, E. Ntsoenzok, M.F. Barthe, E. Leoni, M.O. Ruault, S. Ashok // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2006. – Vol.994. – P. 09940604.

202. Exfoliation of β-Ga₂O₃ Along a Non-Cleavage Plane Using Helium Ion Implantation M.E. Liao, Y. Wang, T. Bai, M.S. Goorsky // ECS J. Solid State Sci. Technol. – 2019. Vol.8(11). – P.673-676.

203. Depth-dependent recovery of thermal conductivity after recrystallization of amorphous silicon /

K. Huynh, Y. Wang, M.E. Liao, T. Pfeifer, J. Tomko, E. Scott, K. Hattar, P. Hopkins, M.S. Goorsky //
J. Appl. Phys. - 2023. - Vol.133(13). - P. 135101.

204. E. Napolitani, E. Ion Implantation Defects and Shallow Junctions in Si and Ge / E. Napolitani, G. Impellizzeri // Semicond. and Semimetals – 2015. – Vol.91. – P. 93-122.

205. Bonafos, C. Ostwald ripening of end-of-range defects in silicon / C. Bonafos, D. Mathiot, A. Claverie // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol.83. – P. 3008-3017.

206. Atomistic calculations of ion implantation in Si: Point defect and transient enhanced diffusion phenomena / M. Jaraiz, G.H. Gilmer, J.M. Poate, T.D. De La Rubia // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol.68(3). – P. 409-411

207. Jones, K.S. The effect of implant energy, dose, and dynamic annealing on end-of-range damage in Ge⁺-implanted silicon, K.S. Jones, D. Venables // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol.69. – P. 2931-2937.

208. Transmission electron microscopy: A textbook for materials science / D.B. Williams, C.B. Carter – Springer-Verlag US, 2009. – 775 p.

209. Тюрина, Н.Б. Генерация термодоноров в кремнии: влияние собственных межузельных атомов / Н.Б. Тюрина, Л.В. Арапкина // ФТТ. – 2000. – Т. 42(11). – С. 1969-1975.

210. Spatial separation of vacancy and interstitial defects formed in Si by oxygen-ion irradiation at elevated temperature / I. Danilov, H. Boudinov, J.P. De Souza, Y.N. Drozdov // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol.97. – P. 076106.

211. Prokes, S.M. Defect-based model for room-temperature visible photoluminescence in porous silicon / S.M. Prokes, W.E. Carlos, O.J. Glembocki // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol.50(23). – P. 1793-1796.

212. Haynes, J.R. Experimental proof of the existence of a new electronic complex in silicon / J.R. Haynes // Phys. Rev. Lett. – 1960. – Vol.4. – P. 361-363.

213. Temperature dependence of the band gap of silicon / W. Bludau, A. Onton, W. Heinke // J. Appl. Phys. – 1974. – Vol.45. – P. 1846-1848.

214. Jellison, G.E. Optical absorption of silicon between 1.6 and 4.7 eV at elevated temperatures / G.E. Jellison, F.A. Modine // Appl. Phys. Lett. – 1982. – Vol.41(2). – P. 180-182.

215. The unusual temperature shift of dislocation related D1/D2 PL bands in donor doped silicon / E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, N. V. Abrosimov // in: Solid State Phenom. – 2008. – Vol.131– 133. – P. 607-612.

216. Интегрированные технологии функциональных микро- и наноструктур : монография / А.П. Достанко, А.М. Русецкий, Л.П. Ануфриев [и др.] – Минск : Бестпринт, 2013. – 165 с.

217. Юферов Ю.В. Композиционные наноструктурированные изоляционные оксидные покрытия: дис. канд. тех. наук: 2.6.14., 2.6.9.; [Место защиты: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»]. – Екатеринбург, 2021. – 162 с.

218. Примесные центры в кремнии, легированном редкоземельными примесями диспрозием, гольмием, эрбием и иттербием / В.В. Емцев, Д.С. Полоскин, Н.А. Соболев, Е.И. Шек, Й. Михель, Л.С. Кимерлинг // ФТП. – 1999. – Т.33(6) – С. 649-651.

219. Nanocavity generation in SiO2 by Kr and Xe ion implantation / H. Assaf, E. Ntsoenzok, E. Leoni, M.F. Barthe, M.O. Ruault, O. Kaitasov, S. Ashok // Electrochem. Solid-State Lett. – 2007. – Vol.10(10). – P. 72-75.

220. Xe distribution in amorphous SiO2 as a function of implantation and thermal annealing parameters // A. Naas, E. Ntsoenzok, D. De Sousa-Meneses, B. Hakim, A. Beya-Wakata // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. – 2014. – Vol.339. – P. 46-52.

221. Качурин, Г.А. Легирование кремния внедрением ионов мышьяка с энергией 500 эВ / Г. А. Качурин, В. А. Майер // ФТП. – 1983. – Т.17(2). – С. 247-251.

222. Diffusion and Interaction of In and As Implanted into SiO₂ Films / I.E. Tyschenko, M. Voelskow, A.N. Mikhaylov, D.I. Tetelbaum // Semiconductors. – 2019. – Vol.53(8). – P. 1004-1010.

223. Effect of light germanium doping on thermal donors in Czochralski silicon wafers // C. Cui, D.

Yang, X. Ma, M. Li, D. Que // Mater. Sci. Semicond. Process. - 2006. - Vol.9. - P. 110-113.